



This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

- + *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
- + *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
- + *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
- + *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at <http://books.google.com/>



A propos de ce livre

Ceci est une copie numérique d'un ouvrage conservé depuis des générations dans les rayonnages d'une bibliothèque avant d'être numérisé avec précaution par Google dans le cadre d'un projet visant à permettre aux internautes de découvrir l'ensemble du patrimoine littéraire mondial en ligne.

Ce livre étant relativement ancien, il n'est plus protégé par la loi sur les droits d'auteur et appartient à présent au domaine public. L'expression "appartenir au domaine public" signifie que le livre en question n'a jamais été soumis aux droits d'auteur ou que ses droits légaux sont arrivés à expiration. Les conditions requises pour qu'un livre tombe dans le domaine public peuvent varier d'un pays à l'autre. Les livres libres de droit sont autant de liens avec le passé. Ils sont les témoins de la richesse de notre histoire, de notre patrimoine culturel et de la connaissance humaine et sont trop souvent difficilement accessibles au public.

Les notes de bas de page et autres annotations en marge du texte présentes dans le volume original sont reprises dans ce fichier, comme un souvenir du long chemin parcouru par l'ouvrage depuis la maison d'édition en passant par la bibliothèque pour finalement se retrouver entre vos mains.

Consignes d'utilisation

Google est fier de travailler en partenariat avec des bibliothèques à la numérisation des ouvrages appartenant au domaine public et de les rendre ainsi accessibles à tous. Ces livres sont en effet la propriété de tous et de toutes et nous sommes tout simplement les gardiens de ce patrimoine. Il s'agit toutefois d'un projet coûteux. Par conséquent et en vue de poursuivre la diffusion de ces ressources inépuisables, nous avons pris les dispositions nécessaires afin de prévenir les éventuels abus auxquels pourraient se livrer des sites marchands tiers, notamment en instaurant des contraintes techniques relatives aux requêtes automatisées.

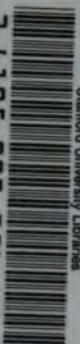
Nous vous demandons également de:

- + *Ne pas utiliser les fichiers à des fins commerciales* Nous avons conçu le programme Google Recherche de Livres à l'usage des particuliers. Nous vous demandons donc d'utiliser uniquement ces fichiers à des fins personnelles. Ils ne sauraient en effet être employés dans un quelconque but commercial.
- + *Ne pas procéder à des requêtes automatisées* N'envoyez aucune requête automatisée quelle qu'elle soit au système Google. Si vous effectuez des recherches concernant les logiciels de traduction, la reconnaissance optique de caractères ou tout autre domaine nécessitant de disposer d'importantes quantités de texte, n'hésitez pas à nous contacter. Nous encourageons pour la réalisation de ce type de travaux l'utilisation des ouvrages et documents appartenant au domaine public et serions heureux de vous être utile.
- + *Ne pas supprimer l'attribution* Le filigrane Google contenu dans chaque fichier est indispensable pour informer les internautes de notre projet et leur permettre d'accéder à davantage de documents par l'intermédiaire du Programme Google Recherche de Livres. Ne le supprimez en aucun cas.
- + *Rester dans la légalité* Quelle que soit l'utilisation que vous comptez faire des fichiers, n'oubliez pas qu'il est de votre responsabilité de veiller à respecter la loi. Si un ouvrage appartient au domaine public américain, n'en déduisez pas pour autant qu'il en va de même dans les autres pays. La durée légale des droits d'auteur d'un livre varie d'un pays à l'autre. Nous ne sommes donc pas en mesure de répertorier les ouvrages dont l'utilisation est autorisée et ceux dont elle ne l'est pas. Ne croyez pas que le simple fait d'afficher un livre sur Google Recherche de Livres signifie que celui-ci peut être utilisé de quelque façon que ce soit dans le monde entier. La condamnation à laquelle vous vous exposeriez en cas de violation des droits d'auteur peut être sévère.

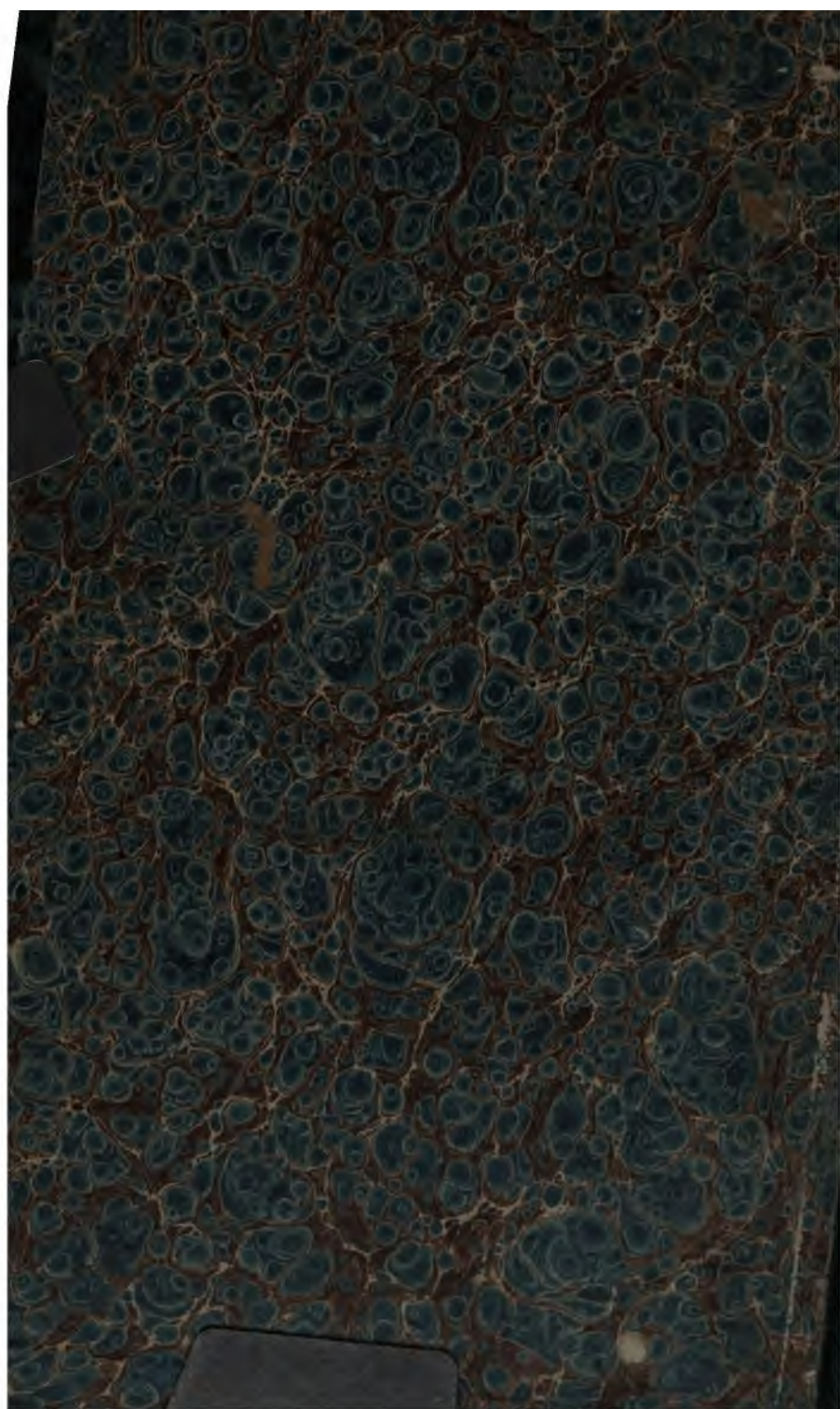
À propos du service Google Recherche de Livres

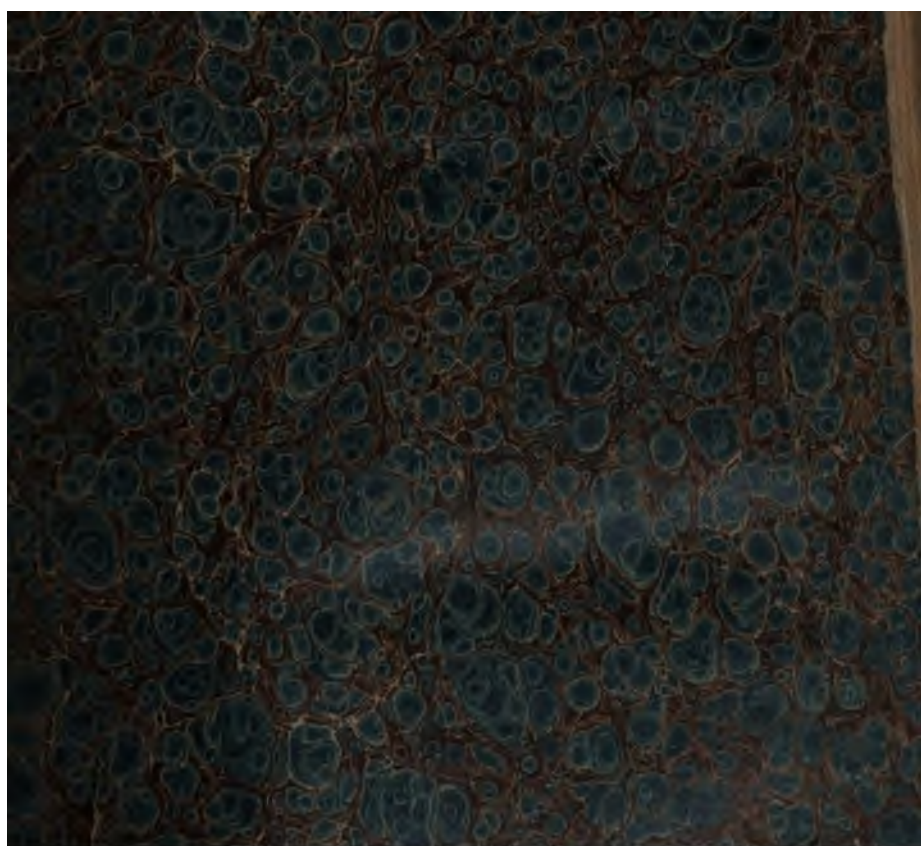
En favorisant la recherche et l'accès à un nombre croissant de livres disponibles dans de nombreuses langues, dont le français, Google souhaite contribuer à promouvoir la diversité culturelle grâce à Google Recherche de Livres. En effet, le Programme Google Recherche de Livres permet aux internautes de découvrir le patrimoine littéraire mondial, tout en aidant les auteurs et les éditeurs à élargir leur public. Vous pouvez effectuer des recherches en ligne dans le texte intégral de cet ouvrage à l'adresse <http://books.google.com>

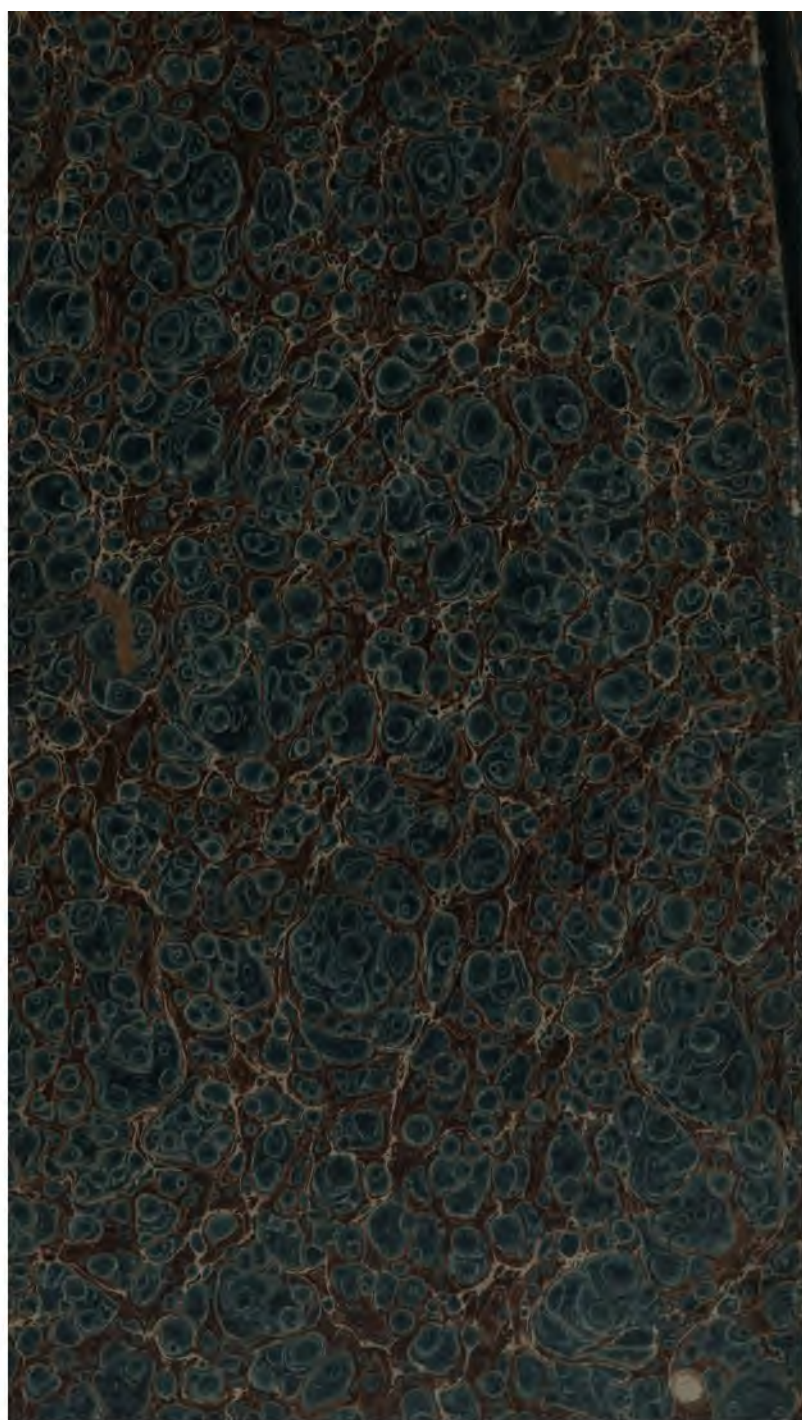
3 6105 003 356 404



Stanford University Libraries









BULLETIN

DE LA

SOCIÉTÉ CHIMIQUE

Paris. — Société d'imprimerie PAUL DUPONT, 41, rue Jean-Jacques-Rousseau.

BULLETIN
MENSUEL
DE LA
SOCIÉTÉ CHIMIQUE
DE PARIS

COMPRENANT
LE COMPTE RENDU DES TRAVAUX DE LA SOCIÉTÉ
ET
L'ANALYSE DES MÉMOIRES DE CHIMIE PURE ET APPLIQUÉE

Publiés en France et à l'Étranger

PAR MM.

J. BOUIS, PH. DE CLERMONT, P. P. DEHÉRAIN, CH. FRIEDEL,
AIMÉ GIRARD, CHARLES GIRARD, HENNINGER,
FÉLIX LE BLANC, A. RICHE, G. SALET, P. SCHÜTZENBERGER,
G. VOGT, E. WILLM & AD. WURTZ

ANNÉE 1871

1^{er} SEMESTRE. — NOUVELLE SÉRIE. TOME XV

LIBRAIRIE HACHETTE ET C^{ie}

à Paris, 39, boulevard Saint-Germain
LONDRES, 18, KING WILLIAM STREET, STRAND
LEIPZIG, 3, KÖNIGS-STRASSE

1871

TRIZIÈME ANNÉE

LIBRARY OF THE
LELAND STANFORD JR. UNIVERSITY.

a. 38992.

MAR 5 1900

BULLETIN

DE LA

SOCIÉTÉ CHIMIQUE

DE PARIS

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES.

SÉANCE DU 23 JUIN 1871.

Présidence de M. Schutzenberger.

M. MAUMENÉ expose quelques faits relatifs à l'histoire des matières sucrées. Il présente des cristaux volumineux et très-nets de la combinaison que forme le sucre de canne avec le sel marin, et indique la méthode au moyen de laquelle il les a obtenus. On fait évaporer un sirop renfermant 100 parties de sucre pour 13 parties de sel ; le tout cristallise confusément ; mais si on verse la masse sur un entonnoir et si l'on fait passer un certain nombre de fois le liquide écoulé sur la partie solidifiée, on ne tarde pas à voir des cristaux très-nets se former et grossir dans le vase inférieur. Le composé ainsi obtenu forme des prismes droits rectangulaires, et présente la même composition que le glucosate de sel marin,



M. PÉLIGOT lui avait assigné la formule



De plus, contrairement à ce qui avait été dit antérieurement, le pouvoir rotatoire du sucre engagé dans cette combinaison n'est pas

modifié. Enfin, par traitement au nitrate d'argent, filtration et évaporation, on peut régénérer le sucre sans qu'il soit modifié.

M. BOURGOIN communique, en son nom et en celui de M. Bouchut, des recherches relatives à l'analyse des feuilles de séné et aux principes purgatifs que celles-ci renferment. Il fait ensuite connaître les réactions qui s'effectuent dans l'électrolyse de l'acide phtalique. Il avait espéré trouver le phénylène parmi leurs produits.

M. JUNGFLAISCH a cherché à obtenir le même carbure d'hydrogène en traitant par le sodium la benzine bichlorée $C^{12}H^4Cl^2$. La réaction est assez complexe, et des composés organo-métalliques prennent naissance. Ces recherches sont d'ailleurs continuées.

M. PETIT indique un procédé de préparation de l'ésérine et une réaction que l'ammoniaque exerce sur cet alcaloïde en produisant une matière colorante d'abord rouge, puis verte, et enfin bleue.

Il fait connaître diverses expériences relatives aux fermentations, et discute un certain nombre des théories qui ont cours à ce sujet.

M. PRUNIER fait remarquer que M. Vée d'abord, puis, plus tard, M. Duquesnel, ont, entre autres réactions de l'ésérine, signalé les colorations qu'elle fournit sous l'influence des alcalis. Les diverses substances rouge, verte et bleue, qui prennent naissance successivement, peuvent être isolées au moyen du chloroforme.

SÉANCE DU 7 JUILLET 1871.

Présidence de M. Friedel.

M. JUNGFLAISCH entretient la Société de quelques expériences en voie d'exécution sur les matières explosibles, pour rendre compte des phénomènes signalés par M. Abel, phénomènes que ce dernier explique par une espèce de synchronisme entre les vibrations produites par le composé déterminant l'explosion et celles résultant de l'explosion elle-même. M. Jungfleisch pense que les causes de ces phénomènes sont dépendantes de la température à laquelle la matière explosible est soumise et des produits divers qui prennent naissance en raison de ces températures variables.

M. BERTHELOT justifie l'opinion de M. Jungfleisch en rappelant l'influence qu'exerce la température sur un grand nombre de décompositions; les produits changent suivant qu'une matière est chauffée lentement ou subitement, et sont généralement plus complexes dans ce dernier cas; l'azotate d'ammoniaque, par exemple, présente des

phénomènes de ce genre : si on le chauffe brusquement il donne, outre l'eau et le protoxyde d'azote, de l'azote, du bioxyde et du peroxyde d'azote.

M. MAUMENÉ cite également un fait du même ordre : si l'on fait tomber un fragment de charbon sur du nitre fondu, à 337°, il peut s'y maintenir parfaitement noir, et il se dégage beaucoup de bioxyde d'azote. Mais pour peu qu'on élève un peu la température, il se produit une décomposition brusque du nitre.

SÉANCE DU 21 JUILLET 1871.

Présidence de M. Friedel.

M. DE GIRARD, de Montpellier, est nommé membre non résidant.

MM. DE MONTGOLFIER et CHATIN sont nommés membres résidants.

M. FRIEDEL présente un mémoire de M. Scheurer-Kestner sur la gaïze.

M. BOUCHARDAT a pu reproduire artificiellement la dulcité en traitant le sucre de lait interverti par l'hydrogène naissant. Cette dulcité est identique avec celle qui provient de la manne de Madagascar. M. Bouchardat poursuit l'étude de l'action de l'hydrogène naissant sur différentes autres matières sucrées.

M. HORSIN-DÉON envoie à la Société un mémoire sur l'hydrosucrocarbonate de chaux.

M. BÉRARD critique le procédé de M. Schuller pour la purification de l'anthracène. Ce procédé, mentionné dans le numéro de novembre 1870 du *Bulletin de la Société chimique*, consiste à chauffer l'anthracène dans un courant d'air qui en facilite la volatilisation. Il se forme ainsi sur les parties froides avoisinant la masse fondue des bourrelets solides qui gênent beaucoup la volatilisation. Il vaut mieux chauffer l'anthracène dans une capsule, encastrée dans une planche, recouverte d'une grande cloche dans laquelle il vient se sublimer.

M. RIBAN communique à la Société la suite de ses recherches sur les pouvoirs rotatoires dans la série amylique, en partant d'alcools amyliques de diverses provenances (riz, pomme de terre, betterave), dont le pouvoir rotatoire, ainsi qu'il l'a déjà annoncé, est sensiblement le même. La déviation moyenne pour ces divers alcools est de 2°,8' sous une épaisseur de 200^{mm}.

Voici un tableau résumé des déviations observées :

Déviation sous une épaisseur de 200^{mm}.

GAUCHE.	NULLE.	DROITE.
Alcool amylique, point de départ..... 2°,8'	Amylène.	Aldéhyde..... 4°,7'
Alcool amylique, résidu inattaqué, prépar. de l'aldéhyde..... 2°,24'	Ether éthyl-amylique.	Acide valérique de l'alcool amylique .. 3°,30'
Alcool amyl., résidu inattaqué dans l'action du sodium..... 1°,7'		Acide valérique de la valériane..... 0°,20'
Alcool amyl., régénéré de l'oxal. d'amyle par saponification.. 2°,20'		Iodure d'amyle..... 1°,8'
Chlorure d'amyle.... 0°,25'		Acétate d'amyle..... 0°,7'
		Oxalate d'amyle..... 2°,40'
		Amylsulfate de baryte.

M. RIBAN examine en ce moment les autres dérivés de la série amylique, et régénère les alcools des divers éthers de cette série; les résultats qu'il a obtenus permettent de constater que le plus grand nombre des dérivés amyliques dévient le plan de polarisation de la lumière en sens inverse de l'alcool amylique générateur. Le chlorure d'amyle seul dévie dans le même sens que l'alcool correspondant.

M. Riban discutera ces résultats quand il aura terminé le travail d'ensemble qu'il a entrepris, au point de vue optique, sur les corps nombreux de la série amylique.

MM. FRIEDEL et SILVA ont fait quelques expériences destinées à lever les doutes émis par M. Berthelot sur l'identité des deux propylènes chlorés dérivés du méthylchloracétol et du chlorure de propylène. Ayant cherché à préparer, par l'action du chlore sur le premier de ces propylènes, un composé trichloré, ils ont reconnu que le chlore agissait d'une manière tout à fait différente au soleil ou dans l'obscurité.

Dans la lumière diffuse, faible, ou dans l'obscurité, au lieu d'un produit d'addition, on obtient presque uniquement un produit de substitution $C^3H^4Cl^2$. C'est un liquide bouillant entre 92 et 93°, qui fixe avec avidité deux atomes de brome et fournit un chlorobromure $C^3H^4Cl^2Br^2$, bouillant à 205°. A la lumière, au contraire, il y a simple fixation de chlore, sans dégagement d'acide chlorhydrique, et formation d'un trichlorure $C^3H^5Cl^3$, qui bout de 122 à 124°.

Le propylène bichloré, traité par la potasse alcoolique, fournit un éther chloré $C^3H^4Cl.OC^2H^5$, bouillant à 110°.

Les mêmes particularités se reproduisent pour le propylène chloré venant du chlorure de propylène. Il fournit dans l'obscurité un chlorure $C^3H^4Cl^2$, bouillant à la même température que celui précédemment décrit et donnant lui-même un chlorobromure qui bout à 205°.

comme celui dérivé du propylène. En présence de ces faits, il semble difficile de ne pas admettre l'identité des deux propylènes chlorés.

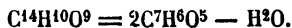
SÉANCE DU 4 AOÛT 1871.

Présidence de M. Friedel.

M. TERREIL, au nom d'une commission composée de MM. Troost, SCHUTZENBERGER et TERREIL, lit le rapport sur les comptes du trésorier pendant l'exercice 1870. Sur la demande du rapporteur, la Société vote à l'unanimité des remerciements à M. E. Caventou, son trésorier.

M. CORNU entretient la Société d'expériences sur les spectres des vapeurs métalliques. Le fait capital est la production d'une ligne noire au milieu de certaines raies brillantes du spectre de l'arc de électrique lorsqu'on y introduit un globule métallique (magnésium, cadmium, zinc, argent, thallium, etc.). Le phénomène ne se manifeste que lorsque l'atmosphère de vapeur est relativement épaisse, ce qu'on produit en rapprochant beaucoup les charbons. Les raies, d'abord très-fines et très-brillantes, s'élargissent de plus en plus à mesure que la température s'élève, et finissent par présenter cette ligne noire qui constitue le phénomène du renversement des raies par absorption. On n'avait jusqu'à présent renversé que la raie de la soude. En outre, ces expériences confirment les observations contestées du P. Secchi sur le renversement partiel du groupe B du spectre solaire, aux environs d'une tache.

M. H. SCHIFF expose ses recherches sur les relations existant entre l'acide tannique et l'acide gallique. Le tannin contenu dans la noix de galle paraît être un glucoside, car le glucose étant insoluble dans l'éther, il ne pourrait être obtenu à l'aide de l'extrait éthéré s'il existait dans le tannin à l'état de mélange. D'un autre côté, on peut diminuer la quantité de glucose produite dans le dédoublement du tannin, et M. Stenhouse dit même avoir transformé intégralement le tannin en acide gallique. D'après les expériences de M. Schiff, l'acide tannique est de l'acide digallique, et il a pu l'obtenir artificiellement. Sous l'influence de l'acide arsénique, l'acide gallique fournit, par oxydation, de l'acide ellagique, et il se forme en même temps une substance possédant les caractères du tannin; c'est l'acide digallique :



Il se forme aussi par l'action de PCl^5 . L'acide sulfurique transforme

cet acide digallique en un anhydride, qui est l'acide rufgallique. Distillé avec la poudre de zinc, il donne de l'anthracène $C^{14}H^{10}$.

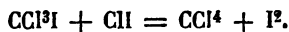
M. Ch. GIRARD fait remarquer, relativement à l'emploi de la poudre de zinc introduit dans l'usage des laboratoires par M. Baeyer, que cet agent réducteur était depuis longtemps en usage dans l'impression des toiles peintes pour produire certains enlevages.

M. GR'MAUX rappelle que M. Lauth et lui ont obtenu, avec l'acide rufgallique, un hydrocarbure différent de l'anthracène.

M. WILLM présente, au nom de M. HENRI LIOUVILLE, deux morceaux de foies atteints de dégénérescence amyloïde et conservés à l'air sans aucune préparation, l'un depuis février 1869, l'autre depuis mai 1870, époques où chacun des deux a été recueilli sur des malades offrant les mêmes dégénération sur d'autres organes, surtout sur le rein et la rate.

M. JUNGFLIECH communique quelques expériences relatives à la préparation de l'oxygène par le chlorate de potasse (le chlorate de potasse fond à 170°) en présence des oxydes de manganèse, de fer, etc. Le protoxyde, le sesquioxysde et l'oxyde $Mn^{3}O^{4}$, introduits dans du chlorate en fusion, forment du permanganate avec dégagement rapide d'oxygène, ce qui n'a lieu avec le peroxyde de manganèse que lorsque la température atteint le rouge. Avec l'oxyde de chrome, il y a production de chromate, dégagement d'oxygène et de chlore; avec l'oxyde de fer, production de ferrate. Ces réactions expliquent, sans l'intervention de causes physiques, l'influence qu'exercent sur le dégagement d'oxygène de petites quantités de tous ces corps susceptibles de former des peroxydes.

MM. FRIEDEL et SILVA ont fait agir le chlorure d'iode sur le chloroforme, dans l'espoir d'obtenir le chloroiodure de carbone $CCl^{3}I$. Il s'est établi bien une réaction, mais elle a lieu dans un autre sens; il se forme de l'acide chlorhydrique, de l'iode libre et du tétrachlorure de carbone. L'iodure de méthyle, traité par le chlorure d'iode, donne du chlorure de méthyle et de l'iode. L'iodure d'éthyle se comporte de même. Dans le produit de la réaction de CHI sur $CCl^{3}H$ on trouve toujours une trace d'un composé iodé. C'est très-probablement $CCl^{3}I$ qui se forme d'abord, et qui est ensuite détruit par le chlorure d'iode :



**Rapport sur les comptes du trésorier pour l'exercice de 1870,
par une commission composée de
MM. TROOST, SCHUTZENBERGER, et TERREIL,
rapporteur.**

Messieurs,

Je viens, au nom de la Commission chargée d'examiner les comptes de l'exercice de 1870, vous rendre compte du résultat de son travail. Ce travail se trouve résumé dans le tableau suivant, qui contient les recettes et les dépenses de l'année 1870.

Recettes de l'exercice 1870.

	fr.	c.
Espèces en caisse au 1 ^{er} janvier 1870.....	1.536	40
Reçu des membres de la Société en 1870.....	5.940	»
Intérêts des obligations appartenant à la Société.....	1.050	»
TOTAL des recettes.....	8.496	40

Dépenses de l'exercice 1870.

Compte de la librairie Hachette, pour le <i>Bulletin</i>	4.493	20
Location de la salle des séances.....	800	»
Traitement de l'agent de la Société.....	400	»
Traitement du sous-bibliothécaire.....	100	»
Abonnements aux journaux	297	25
Frais généraux, impressions, convocations, affranchissements, frais de recouvrement, etc.....	262	75
Achat de trois obligations (Lyon-Méditerranée-fusion) au porteur.....	886	50
TOTAL des dépenses...	7.239	70
Excédant des recettes au 1^{er} janvier 1871.....	1.256	40
BALANCE.....	8.496	40

Au 1^{er} janvier 1870, il y avait en caisse 366 jetons de présence, et dans le courant de l'année le trésorier en a reçu 255 en paiement de cotisations, ce qui forme un total de 621.

Sur ce nombre, 352 ont été distribués aux membres qui ont assisté aux séances, et au 1^{er} janvier 1871 il en restait 269 en caisse, ce qui forme le total de 621.

Dans le courant de l'exercice 1870, notre trésorier, profitant du cours peu élevé des valeurs, a transformé 886 fr. 50 c. en trois obligations au porteur, ce qui porte le nombre des obligations que possède la Société à 73.

La grande perturbation que la guerre de 1870 a apportée dans l'existence de tous a fait, Messieurs, qu'un grand nombre de membres se sont trouvés dans l'impossibilité de payer leurs cotisations; cet arriéré momentané est assez considérable, puisqu'il s'élevait, au 1^{er} janvier 1871, à la somme de 3,220 francs, et dans cette somme ne sont point comprises les cotisations dues depuis longtemps par un certain nombre de personnes. Nous avons donc l'espérance que nos collègues, en retard pour des causes indépendantes de leur volonté, vont bientôt s'acquitter envers la Société.

En résumé, l'actif de la Société chimique de Paris se composait, au 1^{er} janvier 1871, de 1,256 fr. 40 c. d'argent en caisse; de deux titres nominatifs, l'un de cinquante obligations et l'autre de vingt; et de plus de trois obligations au porteur, en tout 73 obligations.

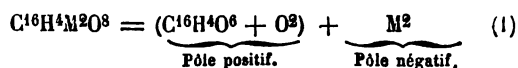
Enfin, Messieurs, nous croyons que l'on peut ajouter à cet actif en caisse, la somme de 3,220 francs, montant des créances solides dues à la Société.

Nous terminerons ce rapport, Messieurs, en vous disant que la Commission a de nouveau constaté la scrupuleuse exactitude des livres de notre trésorier; elle a approuvé ses comptes, et elle vous propose de les approuver aussi; elle vous propose également de lui voter des remerciements pour le zèle et le dévouement qu'il apporte dans l'accomplissement d'une tâche aussi délicate, et rendue plus difficile encore en 1870, par les tristes événements qui ont accablé notre malheureux pays.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

Electrolyse de l'acide phtalique, par M. Edme BOURGOIN.

L'acide phtalique étant bibasique, ses sels, soumis à l'action du courant, doivent se décomposer ainsi qu'il suit :



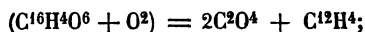
Il peut maintenant se présenter trois cas :

1^o L'acide se régénère et il ne se dégage que de l'oxygène au pôle positif,



(1) H=1; O=8; C=6.

2° Il se produit une oxydation normale, constituant ce que j'ai appelé ailleurs *la réaction caractéristique* de l'acide organique,



3° L'acide se régénère en partie et le reste subit une oxydation profonde, à la manière de l'acide benzoïque, par exemple.

Cela posé, voici les résultats que j'ai obtenus en opérant sur l'acide phtalique et sur ses sels.

I. — ACIDE PHTALIQUE LIBRE.

L'acide sur lequel j'ai opéré a été purifié en le dissolvant à deux reprises différentes dans les alcalis, et en le précipitant par l'acide chlorhydrique, puis en le faisant cristalliser plusieurs fois dans l'eau bouillante (1). Ainsi obtenu, il se présente sous forme de cristaux parfaitement blancs, très-solubles dans l'alcool et dans l'éther, peu solubles dans l'eau froide : 100 parties d'eau, saturées soit par une agitation prolongée en présence d'un excès d'acide, soit à l'aide d'une dissolution faite à chaud et refroidie lentement, contenaient 0.5276 à la température de 12°, ainsi que le démontre le dosage suivant :

0.494 (S ² H ² O ⁸) exigeant	426 div. de baryte.
100 p. de la solution saturée ont exigé	268 div. 6

$$\frac{166 \times 0.494 \times 268.6}{98 \times 426} = 0.5276$$

Cet acide, desséché à 100°, est du reste parfaitement pur, comme le prouve la détermination suivante, faite en vue de vérifier son équivalent :

Matière	0.268
ayant exigé pour la saturation	136 div. de baryte;

Ce qui donne pour l'équivalent

$$x = \frac{426 \times 98 \times 0.268}{0.494 \times 136} = 166.5.$$

L'acide que l'on obtient, soit par précipitation, soit par cristallisation dans l'eau et dessiccation à la température ordinaire, présente exactement la même composition; l'acide phtalique, dans ces circonstances, ne donne donc pas naissance à un hydrate.

La dissolution aqueuse d'acide phtalique conduit mal le courant. Il ne se manifeste qu'un faible dégagement de gaz, car dans l'espace de

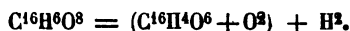
(1) Le produit primitif, qui était déjà fort beau, a été très-obligeamment mis à ma disposition par M. P. Depouilly.

deux jours, à l'aide de dix éléments de Bunsen, je n'ai obtenu que 36^{cc}.5 de gaz au pôle positif. Ce gaz est de l'oxygène pur, provenant exclusivement de l'acide. En effet, si l'on examine à la fin de l'expérience les liquides contenus dans chaque compartiment, on constate que l'acide s'est régulièrement concentré dans le compartiment positif, et ce phénomène suffit à lui seul pour rendre compte du dégagement du gaz.

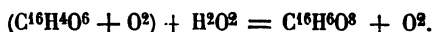
Dans ces cas, la concentration m'a donné les résultats suivants :

10 ^{cc} liq. primitif ont exigé pour la		
saturation		15.5 de baryte
après l'expérience	{ liq. Positif	21.5 —
	{ liq. Négatif	9.5 —

En résumé, l'eau n'est pas décomposée par le courant, et l'acide est seul électrolysé, d'après l'équation suivante :



Au pôle positif,



II. — PHTALATE NEUTRE DE POTASSE.

Ce sel, en solution concentrée, s'électrolyse facilement. Au pôle négatif, il ne se dégage que de l'hydrogène et le compartiment correspondant devient fortement alcalin; au pôle positif, il se dépose bientôt sur l'électrode une couche cristalline, et l'on recueille de l'oxygène contenant des quantités sensiblement égales d'acide carbonique et d'oxyde de carbone.

Voici l'analyse du gaz après 24 heures :

Div. gaz	353.5	}	C ² O ⁴ = 18.5
Après l'action de la potasse	335		
» » du pyrogallate	21		
» » du chlorure acide	1.5		
			O ² = 314
			C ² O ² = 19.5

D'où l'on déduit :

Acide carbonique	5.3
Oxyde de carbone	5.5
Oxygène	89.2

Le dépôt, bien lavé à l'eau distillée froide, puis desséché à 110°, est constitué par de l'acide phtalique pur. En effet, 0.323 de ce produit ayant exigé pour sa saturation 163 div. 8 de baryte, on a pour équivalent :

$$x = \frac{426 \times 98 \times 0.323}{0.494 \times 163.8} = 166.6.$$

De ce qui précède, on doit conclure que le courant sépare les éléments du sel en deux parties : le métal alcalin va au pôle négatif, tandis que le reste des éléments est mis en liberté à l'autre pôle.

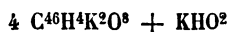
Cependant, pour avoir une expression exacte du phénomène, il faut ajouter qu'une petite quantité d'acide, au moment où celui-ci prend naissance, est oxydée au pôle positif, avec production d'eau, d'acide carbonique et d'oxyde de carbone, d'après une équation analogue à la suivante :



III. — PHTALATE DE POTASSE ET ALCALI.

Dans l'espoir de réaliser la réaction caractéristique de l'acide phtalique, j'ai opéré sur une solution concentrée de phtalate additionnée de potasse caustique.

Le mélange



se comporte absolument de la même manière que le sel neutre ; il se dépose de l'acide phtalique sur l'électrode positif et il ne se forme pas trace de phénylène ou d'un carbure analogue dans cette circonstance. Même résultat négatif avec une dissolution faite à équivalents égaux. Dans les deux cas, l'oxygène contient de l'acide carbonique et de l'oxyde de carbone, mais l'oxydation est peu énergique.

En résumé, l'acide phtalique est très-stable vis-à-vis du courant, et on peut le comparer sous ce rapport à l'acide camphorique et à l'acide benzoïque, qui ne donne pas de phényle dans les mêmes conditions.

Les acides aromatiques mettent nettement en évidence l'action fondamentale du courant, puisqu'ils se régénèrent au pôle positif, à la manière de l'acide sulfurique, par exemple.

Parmi les acides aromatiques, je n'ai rencontré jusqu'ici que les acides gallique et pyrogallique susceptibles de s'oxyder avec une grande énergie ; l'oxydation est telle qu'il ne se dégage tout d'abord pas trace de gaz au pôle positif ; puis, quand cette action est satisfaite, on obtient un gaz qui renferme de l'acide carbonique, de l'oxyde de carbone et de l'oxygène.

Il serait intéressant de soumettre à une même série d'épreuves l'acide téréphtalique, afin de voir s'il se comporte comme son isomère, l'acide phtalique.

**Recherches chimiques et physiologiques sur la nature des principes
purgatifs du Séné de la Palthe,
par MM. Edme BOURGOIN et E. BOUCHUT.**

Le séné a été examiné anciennement par Bouillon-Lagrange et par Braconnot, puis par Lassaigne et Feneulle, plus récemment enfin par Ludwig, Balka, Kubly et Dragendorff.

Bouillon-Lagrange a préparé une eau distillée, d'une odeur nauséuse, légèrement purgative, mais il n'a pu isoler aucun principe défini. Il en est de même de Braconnot qui attribue les propriétés du séné à une matière amère, sorte d'extrait aqueux d'une nature complexe.

Les résultats obtenus par Lassaigne et Feneulle, en 1821, sont plus importants. Ces chimistes ont préparé un produit auquel ils ont cru devoir donner le nom de cathartine et auquel ils ont attribué les propriétés spéciales du séné. Disons de suite que ce mot de cathartine ne doit pas être conservé dans la science, car le produit qu'il désigne, ainsi que l'un de nous le démontrera, n'est pas un principe défini : c'est, en dernière analyse, une sorte d'extrait hydroalcoolique purifié.

D'après Dragendorff et Kubly, le séné doit ses propriétés à un acide particulier, l'acide cathartique; mais il est à noter que ces savants, pas plus que ceux qui précèdent, ne donnent dans leur mémoire les détails d'expériences précises qui puissent légitimer cette assertion.

En présence de ces résultats contradictoires, nous avons pensé qu'il serait intéressant de faire de nouvelles recherches sur le séné, notamment de déterminer la nature du corps ou des corps auxquels il faut attribuer les propriétés purgatives de ce précieux médicament.

Après quelques essais préliminaires qu'il est inutile de rappeler ici, voici la marche que nous avons suivie dans cette recherche délicate.

Un kilogramme de séné de la Palthe, mondé d'arguel, est traité par dix fois son poids d'eau distillée bouillante. Après 24 heures d'infusion, la masse est exprimée et le liquide filtré est évaporé au bain-marie de manière à obtenir deux litres de produit. On y ajoute alors son volume d'alcool ordinaire, ce qui donne lieu à la formation d'un abondant précipité que l'on recueille à part. Le liquide, débarrassé de ce principe, est ramené par évaporation au poids d'un kilogramme.

C'est ce produit qui nous servira à préparer : d'une part, la cathartine de Lassaigne et Feneulle; d'autre part, l'acide cathartique de Dragendorff et Kubly.

Cela posé, nous allons examiner dans ce mémoire :

- 1° La matière mucilagineuse;
- 2° Le liquide extractif;
- 3° La cathartine;
- 4° L'acide cathartique;
- 5 Une matière nouvelle;
- 6° L'acide chrysophanique du séné.

I. — MATIÈRE MUCILAGINEUSE.

Elle existe en grande quantité dans le séné, qui en renferme environ la dixième partie de son poids.

Elle se sépare immédiatement lorsqu'on ajoute à une infusion concentrée de séné son volume d'alcool à 45°. Par le repos, elle se rassemble à la surface du liquide, ce qui permet de l'enlever avec facilité; on la lave à plusieurs reprises avec de l'alcool pour la débarrasser du liquide extractif qui l'imprègne.

En la dissolvant ensuite dans son volume d'eau distillée, on obtient une solution un peu louche et filante, d'une saveur mucilagineuse, nullement amère. C'est cette solution qui a été tout d'abord expérimentée et qui nous a donné les résultats suivants.

Effets physiologiques. Nous avons donné la matière mucilagineuse du séné à quinze enfants de cinq à treize ans, à la dose de 5, de 6, de 10 et de 15 grammes. Huit fois, c'est-à-dire dans la moitié des cas, l'effet a été nul; chez les sept autres, il y a eu un léger effet purgatif.

Il semble donc que la matière mucilagineuse du séné, à l'état de pureté, n'est pas purgative, puisqu'à la dose de 15 grammes, qui répondent à 150 grammes de feuilles, elle peut ne rien produire.

On s'explique, du reste, d'une manière très-simple comment la matière mucilagineuse du séné peut exercer parfois une légère action purgative. En effet, le produit de Dragendorff et Kubly, qui est actif comme on le verra plus loin, est insoluble dans l'alcool concentré: on conçoit, dès lors, qu'une petite quantité de ce produit puisse accompagner la matière mucilagineuse, et qu'il soit difficile d'en priver cette dernière d'une manière rigoureuse.

En résumé, cette matière mucilagineuse ne doit pas être regardée comme l'un des principes purgatifs du séné.

II. — LIQUIDE EXTRACTIF.

L'infusion de séné, privée par l'alcool de la matière précédente, a

été évaporée au bain-marie à une douce chaleur, de manière à la débarrasser en grande partie de l'alcool et à obtenir facilement une quantité de liquide égale au poids de feuilles primitivement employées.

Le liquide ainsi obtenu est une sorte de préparation normale qui va nous servir de point de repère pour comparer entre eux les divers principes retirés. Il est d'une couleur jaune-brun foncé, possède une saveur amère, légèrement nauséuse; il ne précipite ni par l'eau, ni par l'alcool ordinaire, mais il donne avec l'alcool absolu un précipité assez abondant, comme nous l'indiquerons plus loin.

Effets physiologiques. Les effets de ce liquide, qui représente, à proprement parler, l'infusion de séné, sont, comme on devait s'y attendre, très-marqués sur la sécrétion et les contractions de l'intestin.

Nous l'avons administré à trente-et-un enfants de cinq à quinze ans, et nous n'avons rencontré que trois individus chez lesquels il n'y ait pas eu d'effet notable; encore chez un de ces derniers, le liquide a-t-il été vomé. Trois ont eu des nausées, et quatorze enfin ont eu quelques coliques. Les doses ont varié entre 6 et 30 grammes (1).

III. — CATHARTINE.

Pour préparer ce produit, Lassaigne et Feneulle ont suivi un procédé assez compliqué. Ils épuisent d'abord le séné par l'éther, puis traitent le résidu par l'eau et distillent en partie. Le décoctum resté dans la cornue, exprimé et filtré, est ensuite traité par l'acétate neutre de plomb, ce qui donne lieu à un précipité abondant que l'on rejette. Le liquide, débarrassé de l'excès de réactif par un courant d'acide sulfhydrique, est repris par de l'alcool rectifié, et la solution alcoolique est ensuite évaporée en consistance d'extrait; celui-ci est repris par de l'alcool acidulé avec de l'acide sulfurique, puis filtré pour séparer le sulfate de potasse insoluble dans la solution. Précipitant enfin l'acide en excès par l'acétate de plomb, traitant de nouveau par l'hydrogène sulfuré, filtrant et évaporant à siccité, on obtient enfin la cathartine, corps qui, suivant les auteurs, est au séné ce que l'émétine est à l'ipécacuanha.

Le traitement par l'éther et la distillation sont deux opérations inutiles. On peut préparer très-exactement le même produit, et cela plus simplement, de la manière suivante :

Un kilogramme de séné est traité à deux reprises différentes par

(1) Voir, pour plus de détails, *Bulletin de thérapeutique* (15 janvier 1870).

huit à dix fois son poids d'eau distillée; on porte à l'ébullition, on laisse refroidir et, après 24 heures, on exprime fortement, puis on filtre. On réunit les deux liquides, on évapore au bain-marie de manière à obtenir deux litres de produit, que l'on traite par l'alcool ordinaire afin de séparer la matière mucilagineuse. On chasse l'alcool et on ajoute au résidu de l'acétate neutre de plomb, ce qui donne lieu à un abondant précipité que l'on rejette. On sépare l'excès de plomb à l'aide de l'acide sulfhydrique, puis le liquide filtré, évaporé en consistance sirupeuse, est traité par de l'alcool à 85°; on filtre et on ajoute avec précaution de l'acide sulfurique très-étendu, jusqu'à cessation de précipité; on filtre de nouveau et on évapore à siccité.

La matière ainsi obtenue est d'une couleur jaune rougeâtre, d'une saveur amère et nauséuse, rappelant celle de l'infusion de séné. Elle est hygrométrique, soluble dans l'eau et dans l'alcool, mais non complètement insoluble dans l'éther comme l'indiquent à tort Lasaigne et Feneulle. Enfin, la solution aqueuse, qui précipite abondamment par le sous-acétate de plomb, prend une coloration plus foncée sous l'influence des alcalis.

Effets physiologiques. N'ayant rien obtenu à la dose de 20 centigrammes à 1 gramme, nous avons donné de 5 à 10 grammes à des enfants de six à treize ans; dans sept cas, il n'y a eu qu'un résultat négatif. En observant que le séné ne fournit environ que la trentième partie de son poids de cathartine, on constate que cette préparation n'a évidemment pas la puissance du liquide extractif, et que par suite elle ne peut prétendre à représenter à elle seule le principe purgatif du séné.

IV. — MATIÈRE NOUVELLE.

Cette substance, qui est très-soluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool concentré et insoluble dans l'éther, s'obtient comme produit secondaire dans la préparation de la cathartine. On opère ainsi qu'il suit.

Après avoir séparé de l'infusion de séné la matière mucilagineuse, on concentre la solution et l'on y ajoute de l'acétate neutre de plomb; le liquide filtré, débarrassé de l'excès de plomb par l'hydrogène sulfuré, est évaporé en consistance sirupeuse, puis traité par l'alcool concentré: le résidu insoluble dans ce véhicule contient le produit en question. On dissout le tout dans un peu d'eau, on filtre et on précipite de nouveau par l'alcool; en répétant deux ou trois fois ce traitement, on obtient la matière désignée, suffisamment pure pour être

soumise à quelques expériences chimiques. Elle a été dissoute dans l'eau, de manière à obtenir une solution au dixième.

Effets physiologiques. Nous l'avons fait prendre à la dose de 1 gramme à cinq enfants, qui n'en ont aucunement ressenti les effets. Il n'y a eu ni nausées, ni coliques, ni évacuations. Les mêmes enfants, deux jours après, ont pris chacun 2 grammes de ce produit, et le résultat a été également négatif. Même insuccès le jour suivant, à la dose de 5 grammes.

V. — ACIDE CATHARTIQUE.

Nous avons préparé cet acide de la manière suivante :

Une infusion faite avec 1 kilogramme de sénéde la Palthé a été concentrée, puis précipitée par l'alcool ordinaire, afin de séparer la matière mucilagineuse. Le liquide, évaporé en consistance sirupeuse, a été traité par l'alcool absolu. On obtient ainsi un corps noirâtre que l'on dissout dans l'eau et que l'on précipite par l'acide chlorhydrique étendu. Ce produit, qui est l'acide cathartique impur de Dragendorff et Kubly, a été dissous à chaud dans de l'alcool à 60°. Enfin, la solution ainsi obtenue ayant été évaporée en partie et exactement saturée par une solution étendue de potasse, l'acide cathartique a été de nouveau mis en liberté par l'acide chlorhydrique.

Un kilogramme de séné donne 6 à 7 grammes d'acide cathartique ainsi purifié.

Cet acide est insoluble dans l'eau. Afin de l'administrer en solution aqueuse et dans un état analogue à celui dans lequel il existe dans la plante, c'est-à-dire à l'état de sel, il a été exactement saturé par une dissolution étendue de potasse, de manière à obtenir une solution au 1/100, chaque gramme de ce liquide répondant, par conséquent, à un centigramme d'acide cathartique.

Effets physiologiques. Sur sept malades qui ont pris 3 centigrammes, quatre fois la préparation a été sans effet. A la dose de 30 centigrammes, l'effet purgatif est constant, mais peu énergique.

L'acide cathartique ne peut à lui seul représenter toute l'action purgative du séné. En effet, en admettant que le séné renferme la centième partie de son poids de cet acide, ce qui est certainement un maximum, 30 centigrammes correspondent à 30 grammes de feuilles et, par suite, à 30 grammes de liquide extractif; or ce dernier exerce à cette dose une action beaucoup plus énergique.

VI. — ACIDE CHRYSOPHANIQUE.

Nous venons de dire que la cathartine de Lassaigne et Feneulle n'é-

taut pas un principe défini, mais qu'elle devait être considérée comme un mélange de plusieurs corps dont l'un au moins était purgatif.

Sans chercher à définir ici exactement la nature de ce mélange, ce que l'un de nous se réserve de faire ultérieurement, il nous a paru intéressant de rechercher à quelle partie de ce produit il fallait attribuer les propriétés purgatives de la cathartine.

La cathartine a été agitée fortement avec de l'éther privé d'alcool, et ce traitement a été répété un grand nombre de fois, car l'épuisement est difficile. La solution étherée, fortement colorée en jaune, a été évaporée au bain-marie. Le résidu ayant été repris par l'alcool absolu, la solution a été évaporée en consistance d'extrait. Nous avons obtenu un produit qui jouit de toutes les propriétés de l'acide, encore assez mal défini, désigné sous le nom d'acide chrysophanique. En effet, ce corps est presque insoluble dans l'eau, soluble au contraire dans l'alcool et dans l'éther; sa solution alcoolique, qui est jaunâtre, prend une belle couleur rouge sous l'influence des alcalis, etc.

A la dose de 60 centigrammes, l'effet a été nul. En donnant 1 gramme nous avons obtenu un léger effet purgatif.

Nous reconnaissons volontiers que l'action de l'acide chrysophanique du séné ne saurait être exactement définie par ces expériences, puisqu'il n'a pas été expérimenté à l'état de pureté. Nous nous proposons, dans un autre mémoire, d'opérer sur l'acide chrysophanique pur retiré de la rhubarbe, et non du séné; car celui-ci ne paraît en renfermer qu'une très-faible quantité, ce qui explique pourquoi sa présence a été mise en doute par quelques expérimentateurs.

Quoi qu'il en soit, il résulte de ce qui précède que le principe purgatif contenu dans la cathartine devait surtout se retrouver dans la partie insoluble dans l'éther: c'est, en effet, ce qui a lieu.

Débarrassé de tout principe soluble dans l'éther, la cathartine a donné les résultats suivants:

Sur une jeune malade de quatorze ans, 2 grammes en potion ont amené du malaise, une perte d'appétit, des nausées, quelques coliques et cinq évacuations. Mêmes phénomènes chez une jeune fille de douze ans et chez un jeune garçon du même âge.

CONCLUSIONS.

Il résulte des faits que nous venons d'exposer, que le séné ne peut être rangé dans la série des plantes qui ne possèdent qu'un seul principe purgatif. C'est évidemment à cette circonstance qu'il faut rap-

porter les difficultés qui ont été rencontrées jusqu'à ce jour dans l'analyse de ce corps, et l'incertitude qui règne dans la science sur la nature de son principe actif.

Nous venons de faire voir d'une manière très-nette que l'un quelconque des principes constituants de la plante, considéré isolément, ne peut prétendre à représenter l'ensemble des principales propriétés de cette dernière. En d'autres termes, si l'on met de côté l'acide chrysophanique qui n'existe qu'en petite quantité, le séné renferme encore au moins deux principes purgatifs : l'un représenté par l'acide cathartique; l'autre contenu dans la préparation de Lassaigue et Feneulle, improprement appelée cathartine. Cette conclusion est très-nette, parce que la cathartine ne renferme pas trace d'acide cathartique, comme nous nous en sommes assurés.

Ajoutons aussi, comme conséquence générale de notre travail, que la meilleure préparation du séné est l'infusion avec ou sans la matière mucilagineuse, par exemple celle que nous avons étudiée sous le nom de liquide extractif, puisque, seule, elle renferme tous les principes purgatifs de la plante.

**Sur l'emploi de la gaize pour la préparation des silicates alcalins,
par M. A. SCHEURER-KESTNER.**

MM. H. Sainte-Claire Deville et Desnoyers ont appelé l'attention sur le parti que l'industrie des produits chimiques et la céramique pourraient peut-être tirer de l'emploi de la gaize (1).

J'ai fait les expériences suivantes dans le but de déterminer si cette roche peut servir à la préparation d'un silicate de sodium en dissolution, de qualité convenable pour les usages industriels, et sans recourir à la fusion avec la substance alcaline. Il y aurait avantage à obtenir directement, par voie humide, cette dissolution qui est généralement préparée au moyen du silicate fondu.

On sait que M. Liebig a indiqué un procédé de préparation du silicate de sodium, qui consiste dans le traitement de la terre d'infusoires par la soude caustique. Cette terre renferme l'acide silicique *b* de Berzelius, soluble dans les dissolutions alcalines. La gaize devait se prêter au même traitement. En effet, elle renferme, d'après, MM. H. Sainte-Claire Deville et Desnoyers, plus de 40 % de silice soluble.

La gaize brute dont je me suis servi est celle marquée au n° 5 dans

(1) *Comptes rendus*, t. LXX, p. 581.

le mémoire de MM. Sainte-Claire Deville et Desnoyers; elle a pour composition :

Eau hygrométrique	3.4
Eau combinée	3.2
Silice soluble	43.7
Silice insoluble	40.8
Alumine	3.8
Oxyde ferrique	2.9
Chaux	0.9

98.7

Mise en ébullition avec une dissolution de soude caustique de 1,12 de densité, dans les proportions de 600 grammes de gaize pour 750 grammes de solution alcaline, elle produit une liqueur très-brune qui peut être décolorée par le noir animal. La coloration tient à la présence d'une substance organique azotée.

Pour éviter la coloration des liquides, la gaize a été préalablement calcinée; la substance organique détruite par la calcination répand, pendant qu'elle se décompose, une forte odeur de corne brûlée. Cette calcination ne diminue en rien la solubilité de la silice; deux essais faits dans les mêmes conditions sur de la gaize brute et calcinée ont produit, le premier 167, et le second 188 grammes de silice dissoute. En faisant bouillir, pendant une demi-heure, la gaize calcinée avec une dissolution d'hydrate de sodium de 1,23 de densité, on obtient une dissolution de silicate alcalin renfermant $5\text{SiO}_2(\text{Na}_2\text{O})$.

Pour faire l'analyse du produit obtenu, une certaine quantité, acidifiée par l'acide chlorhydrique, a été évaporée à sec et légèrement calcinée. La silice a été séparée, par dissolution, du chlorure de sodium : 5 grammes de la substance sèche ont produit 2,682 de silice et 2,318 de chlorure de sodium.

Ces nombres conduisent à la composition :

Silice	68.7
Oxyde de sodium	31.3

100.0

Ce silicate est plus alcalin que le silicate ordinaire du commerce, et ne pourrait convenir qu'à certains usages restreints.

Une opération faite dans les mêmes conditions que la précédente, mais en maintenant l'ébullition pendant un temps plus long, a fourni un produit qui a donné à l'analyse les nombres suivants : 5 grammes ont produit 2,645 de silice et 2,355 de chlorure de sodium.

Silice	67.98
Oxyde de sodium	32.02
	100.00

Il n'est donc pas possible d'obtenir, par la simple ébullition de la gaize avec la dissolution alcaline, un silicate suffisamment saturé de silice; le silicate commercial de bonne qualité renferme :

Silice	76
Oxyde de sodium	24
	100

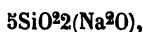
Je n'ai pas été plus heureux en cherchant à augmenter la solubilité de la silice, par l'emploi de la pression : 50 grammes de gaize ont été scellés dans un tube avec 14 grammes de dissolution sodique ayant 1,25 de densité; le tube a été chauffé à 150°, et la matière qu'il renfermait a été analysée :

2 gr. 300 du mélange de chlorure de sodium et de silice ont produit 1 gr. 256 de silice.

Silice	69.51
Oxyde de sodium	30.49
	100.00

Il résulte donc de ces expériences :

1° Que la gaize, traitée à l'ébullition par la soude caustique pendant un temps suffisamment long, donne lieu à la formation du silicate :



ou plutôt à celle de l'hydrate :



2° Que le traitement de la matière, sous pression, à la température de 150°, ne permet pas d'arriver à une saturation plus complète de la silice.

Il n'est donc pas probable que la gaize convienne à la préparation des silicates alcalins, les besoins industriels exigeant des silicates plus saturés de silice que ceux qui peuvent être préparés par voie humide au moyen de cette roche.

La gaize renferme de la *terre d'infusoires*, comme l'avaient du reste remarqué MM. H. Sainte-Claire Deville et Desnoyers. La coloration des liqueurs et l'odeur qu'elle répand à la calcination en sont une démonstration.

**Sur la reproduction artificielle de la dulcite,
par M. G. BOUCHARDAT.**

On sait, ainsi que M. Linnemann l'a démontré, que les matières sucrées provenant de l'action des acides étendus sur le sucre de canne reproduisent, par l'action de l'hydrogène naissant, de la mannite, ouant le rôle d'alcool hexatomique, et que toutes les réactions continues des divers glucoses doivent les faire considérer comme les aldéhydes d'un alcool hexatomique.

Des relations de même ordre existent entre le sucre de lait interverti par les acides et un autre alcool hexatomique, la dulcite ou un isomère de ce composé. C'est ce qui fait l'objet de cette note (1).

Du sucre de lait interverti, en solution aqueuse, est mis en présence d'amalgame de sodium pendant plusieurs jours, en ayant soin de saturer de temps en temps l'alcali formée par de l'acide sulfurique. L'action terminée, on sature la liqueur, on enlève le sulfate de soude par cristallisation d'abord, puis en ajoutant au résidu le double de son volume d'alcool concentré. Le liquide filtré est évaporé en consistance sirupeuse. Au bout d'un certain temps, quelquefois assez long, il se sépare une certaine quantité de cristaux; on les fait égoutter sur des doubles de papier à filtrer, et on les purifie ensuite facilement par de nouvelles cristallisations dans l'eau.

La matière ainsi obtenue se présente sous la forme de petits cristaux durs, croquant sous la dent, à saveur très-peu sucrée, infermen-tescibles, fondant à 187°, température corrigée. Le point de fusion de la dulcite pure, dans les mêmes conditions, est situé à 188°,5; elle est très-peu soluble dans l'alcool et dans l'eau froide. Ce dernier dissolvant, à la température ordinaire, + 21°, en a dissous 4,1 0/0; la dulcite, dans les mêmes conditions, s'est dissoute dans la proportion de 3,6 à 3,7 %. Cette différence de $\frac{1}{8}$ tient à une légère impureté de la matière. La solution saturée à froid ne dévie pas la lumière polarisée pour une colonne de 200 millimètres; les mesures ont été faites avec une approximation de 0°,2' avec l'appareil modifié par M. Cornu.

Les cristaux de la dulcite ainsi obtenus présentent les mêmes angles que ceux de la dulcite naturelle.

Elle ne noircit pas par l'action de solutions alcalines bouillantes, ne réduit pas les solutions cupropotassiques. Traitée par l'acide nitrique

(1) Les diverses relations des sucres entre eux et l'établissement de leurs fonctions chimiques (alcools polyatomiques) ont été établis pour la première fois par M. Berthelot. (*Chimie fondée sur la synthèse*, t. II, p. 147 et suivantes.)

étendu à l'ébullition, elle donne, ainsi que la dulcite et les corps générateurs, de l'acide mucique, corps facilement reconnaissable.

L'analyse élémentaire a donné les nombres correspondant à la formule de la mannite et de la dulcite $C^{12}H^{14}O^{12}$.

	1	2	Calculé.
C	39,4	39,3	39,5
H	7,8	7,9	7,7

Enfin, par tout l'ensemble de ses propriétés physiques et chimiques, e se rapproche de la dulcite, corps naturel extrait pour la première fois de la manne de Madagascar par Laurent, et retrouvé depuis dans le suc de plusieurs autres plantes de familles botaniques différentes.

Sur l'hydrosucrocarbonate de chaux, par M. P. HORSIN-DÉON.

Lorsque l'on soumet une solution de sucre et de chaux à l'influence de l'acide carbonique, ce gaz est absorbé en quantité considérable.

Suivant que cette absorption se fait lentement ou vite, on remarque des résultats entièrement différents. Abandonne-t-on, par exemple, un sucrate de chaux en solution limpide à l'action de l'air, le liquide, au bout d'un certain temps, se couvre de cristaux relativement volumineux de carbouate de chaux, formant une croûte à la surface et tapissant les parois du vase. Ces cristaux offrent des formes très-complexes, laissant à peine entrevoir la forme primitive, qui, selon Gay-Lussac, est un rhomboèdre très-aigu. Si l'on étudie le liquide dans lequel nagent ces cristaux, on le trouve surchargé d'une quantité considérable d'acide carbonique.

Si, au contraire, on fait passer un courant d'acide carbonique dans un sucrate de chaux pesant 12 ou 15° Baumé, le phénomène prend un caractère tout différent. M. Kuhlmann, dans une lettre adressée à M. Pelouze et publiée en 1838 dans les *Annales*, s'exprime ainsi : « J'ai « répété l'essai de M. Daniell : une dissolution assez concentrée de sac-
« charate de chaux... J'y ai fait passer un courant d'acide carbonique,
« et le tout s'est pris en masse blanche gélatineuse, demi-transparente.
« ren te.

M. Dubrunfaut, en 1851, communiquait à l'Académie des sciences une série de faits très-remarquables, découverts par lui, sur les sucrales insolubles; parmi eux se trouvait celui-ci :

« Un sucrate monobasique traité par l'acide carbonique ne se trouble
« pas lorsque la dissolution renferme un tiers d'équivalent de carbo-
« nate de chaux pour l'équivalent de sucre. Dans ce cas, le sucre re-
« tient encore 2/3 d'équivalent de chaux. En continuant la réaction

« carbonique, la liqueur continue à se troubler, puis, à une certaine
« époque, elle se prend en masse gélatineuse consistante. Examinée
« dans cet état, elle renferme $2/3$ d'équivalent de carbonate de chaux
« précipité dans un état de division extrême, et l'équivalent de sucre
« reste en dissolution avec $1/3$ d'équivalent de chaux, et en ne rete-
« nant en dissolution que des traces de carbonate. »

M. Feltz, reprenant plus tard ces travaux à propos des réactions qui accompagnent les procédés d'épuration à la chaux et à l'acide carbonique des jus sucrés, remarquait que, non-seulement l'acide carbonique, mais presque tous les autres acides, produisaient des faits analogues. Ainsi, si l'on verse dans un sucrate de chaux de l'acide sulfurique étendu, il ne se forme d'abord aucun précipité, puis il apparaît sous l'aspect d'un nuage qui se redissout après dans un excès d'acide. Les acides chlorhydrique, tartrique, citrique, etc., produisent le même phénomène. De plus, il a remarqué qu'on peut compléter l'action d'un acide par un autre. Ainsi, lorsqu'on a fait absorber au sucrate de chaux une certaine quantité de gaz carbonique, si l'on ajoute dans la liqueur encore limpide de l'acide chlorhydrique, il se forme, *sans la moindre effervescence*, un précipité qui contient, paraît-il, de l'acide carbonique. L'effervescence ne commence qu'après la dissolution du précipité dans un abondant excès d'acide. J'ai remarqué qu'un sucrate de chaux dans lequel on produit un fort léger précipité par l'acide sulfurique laisse déposer de petits cristaux en lames plates et rectangulaires, contenant de la chaux, du sucre et de l'acide sulfurique, tandis qu'un excès d'acide provoque la précipitation de sulfate de chaux cristallisé en aiguilles fines.

Ces faits fort remarquables, dont l'étude est à peine ébauchée, sont destinés à jeter un grand jour sur ces combinaisons d'acide carbonique et de sucrate de chaux, et, du reste, donnent un moyen simple de reconnaître la présence de l'acide carbonique dans ces solutions, par une simple addition d'acide chlorhydrique.

Tandis que M. Feltz travaillait en Russie, MM. Boivin et Loiseau étudiaient des faits analogues en France, et donnaient à la combinaison de sucre, de chaux et d'acide carbonique le nom d'*hydrosucrocarbonate* ou *sucrate d'hydrocarbonate* de chaux, que nous lui conserverons. Comme on ne connaît encore que fort peu de chose sur ce corps remarquable j'ai fait quelques recherches, encore incomplètes, sur sa composition et sur la manière dont il prend naissance.

De même que, dans les solutions calcosucrées, le rapport du sucre à la chaux est indéfiniment varié, de même les composés carboniques

que forme chacun d'eux sont entièrement différents dans leur formule. Voici quelques exemples :

AUTEURS.	SUCRATE EMPLOYÉ.	POUR 28 DE CHAUX.
		Poids d'Ac. carbonique absorbé.
Boivin et Loiseau....	6 éq. chaux + 1 éq. sucre	11
P. Horsin-Déon.....	5 — 4 —	4.4
—	5 — 3 —	13.2 ?
—	3 — 2 —	16.28
Dubrunfaut.....	1 — 1 —	15.90
P. Horsin-Déon.....	1 — 1 —	14.70

D'après cela, il est impossible de découvrir une loi réglant l'absorption du gaz carbonique pour former le magma dont nous allons étudier le mode de formation et les propriétés.

La densité qui généralement convient le mieux pour la formation de ce corps correspond à 12 ou 15° B. Dans une solution de sucre à 5 ou 6°, la trop grande proportion d'eau empêchant la coagulation du magma, il ne se fait pas, et le carbonate de chaux se précipite. On s'est demandé alors si l'hydrosucrocarbonate prend naissance réellement dans ces conditions, ou si simplement il se forme du carbonate de chaux. Or, un examen attentif des faits rend un compte exact de ce qui se passe dans tous les cas.

En examinant la manière dont se comporte un courant de gaz carbonique dans une solution limpide, à 12° Baumé, de sucrate de chaux monobasique, on voit que le premier effet de l'acide carbonique paraît être nul, les bulles de gaz s'absorbant dans le liquide sans en changer l'aspect. Au bout de quelques instants, des mousses se forment à la surface, blanchissent et se changent en empois. Bientôt toute la masse prend une teinte opaline, qui devient de plus en plus intense, mais sans que l'œil puisse apercevoir la moindre trace de structure définie autre que des parties gélatineuses qui nagent au sein du liquide, et finissent par devenir tellement nombreuses, que tout se prend en masse. — Sachant, de plus, que cette gelée est soluble entièrement dans l'eau calcosucrée, que l'eau sucrée la décompose rapidement en carbonate de chaux et sucrate de chaux, nous aurons tous les éléments nécessaires pour nous rendre compte de tous les phénomènes qui se présentent. Chaque bulle de gaz, dès le commencement de l'o-

pération, produit de l'hydrosucrocarbonate, comme on peut le constater d'ailleurs par les réactions de M. Feltz.

En effet, pourquoi les premières portions de gaz ne semblent-elles produire aucun effet, autrement que parce que l'hydrosucrocarbonate se redissout au fur et à mesure au sein du liquide calcosucré, jusqu'à concurrence de « $\frac{1}{3}$ d'équivalent de CaOCO^2 pour 1 éq. de sucre, » comme le dit M. Dubrunfaut? Ce rapport étant bientôt dépassé, le liquide devient louche, l'hydrosucrocarbonate se précipite et finit par se prendre en masse, intercalant l'eau dans son réseau.

M. Dubrunfaut, en 1851, ne croyait pas à l'existence d'un composé particulier, et supposait que ce magma était composé uniquement par la précipitation du carbonate de chaux « dans un état de division extrême. »

Si maintenant nous prenons une solution de sucrate de chaux ne pesant que 5° B., et que nous fassions passer avec beaucoup de précaution le gaz carbonique, on remarque identiquement les mêmes faits. Le gaz s'absorbe d'abord sans troubler la liqueur, puis le corps gélatineux apparaît en flocons qui nagent dans la liqueur; enfin, le maximum d'hydrosucrocarbonate étant arrivé, le liquide change subitement d'aspect : il était auparavant presque diaphane et présentait une teinte opaline; tout à coup toute la masse devient blanche et lactescente par la précipitation du carbonate de chaux qui tombe rapidement au fond du vase. Il se forme au détriment de l'hydrosucrocarbonate, qui se décompose en présence de l'eau sucrée prenant naissance quand on dépasse la quantité convenable d'acide carbonique. On voit donc que les phénomènes sont identiquement les mêmes, que l'on opère sur un sucrate de faible ou de forte densité. Donc, en quelque condition qu'on se trouve, il se forme toujours de l'hydrosucrocarbonate toutes les fois que l'on fait passer un courant d'acide carbonique dans un mélange de sucre et de chaux.

L'hydrosucrocarbonate fait à froid a la propriété de se décomposer par la chaleur. De là on avait cru pouvoir conclure à l'impossibilité de le faire à chaud. Cette assertion est inexacte. Voici les expériences que nous avons faites pour nous en assurer.

Le sucrate de chaux monobasique, comme je le montrerai dans un prochain rapport, jouit de la propriété, vers 10° B., de ne pas former de précipité de sucrate tribasique quand on le chauffe à 100°. C'est sur une pareille liqueur que j'ai opéré.

Si l'on y fait passer à froid un courant de gaz acide carbonique, les phénomènes cités plus haut se reproduisent : l'hydrosucrocarbonate

formé dans ces circonstances a la propriété, par l'action de la chaleur, de se décomposer en un liquide et un précipité abondant.

A 40° l'opération réussit aussi bien qu'à 15° sans différence sensible, seulement le temps pendant lequel la liqueur absorbe le gaz est plus prolongé, sans qu'il se forme de trouble. D'ailleurs, le magma final se décompose aussi à 100°.

A 80° le phénomène ne se présente pas tout à fait de la même manière; le liquide absorbe des quantités considérables de gaz sans louchir et sans faire de mousse. Ce n'est que vers la fin que le liquide devient opalescent et se prend en masse presque aussitôt. De plus, la chaleur de l'eau bouillante a beaucoup plus de peine à détruire ce magma que dans les expériences précédentes. Enfin la précipitation ordinaire se forme.

Finalement, si l'on porte le sucrate à 100°, le gaz carbonique est absorbé pendant fort longtemps sans que le liquide perde de sa limpidité; il ne se forme pas de mousse. Tout à coup le liquide louchit, le gaz refuse de passer, le liquide est pris tout entier en masse presque translucide. En vain continue-t-on à chauffer après l'arrêt du gaz, la chaleur de 100° n'a plus d'action sur ce corps. Comment expliquer ces faits curieux, et qui semblent contradictoires? On peut le faire par de simples observations de solubilité.

Le corps gélatineux est soluble dans l'eau calcosucrée, et d'autant plus que la liqueur est plus chaude. Si donc on forme à froid l'hydrosucrocarbonate, ce corps se trouve à l'état de précipité au sein d'un liquide sursaturé. Chauffe-t-on, il tend à se redissoudre; mais en même temps l'eau calcosucrée dissolvante change de nature: à 100° elle se transforme en un mélange d'eau sucrée et de sucrate tribasique, comme le démontre M. Pélégot dans ses Mémoires, et cette eau sucrée en excès détermine la précipitation d'une certaine quantité de carbonate de chaux, selon ce que nous disions précédemment, tandis qu'une partie de l'hydrosucrocarbonate reste dissoute dans la liqueur, comme on peut s'en assurer par les réactions de M. Feltz.

Une autre preuve à l'appui de cette théorie est que, si l'on carbonate une solution de sucre contenant très-peu de chaux, le magma se forme, mais se défait immédiatement, sans le secours de la chaleur, sous l'influence du sucre en excès.

Si donc on fait la même opération à 80 ou 100°, l'hydrosucrocarbonate, à mesure qu'il prend naissance, se dissout dans la liqueur, et d'autant plus qu'elle sera plus chaude. On comprend que, dans ces

conditions, la chaleur n'ait plus d'action sur ce corps, puisqu'il ne se précipite que quand le maximum de concentration est obtenu.

J'ai essayé la carbonatation à 100° des mêmes sucates à des densités telles qu'ils se prennent en masse à cette température. On arrivait alors au résultat suivant : le gaz carbonique dissolvait petit à petit toute la masse, le liquide devenait limpide, puis finalement le magma d'hydrosucrocarbonate se formait.

Les propriétés de l'hydrosucrocarbonate de chaux sont donc les suivantes :

Composition variant avec celle du sucrate employé et avec la température ; solubilité dans l'eau sucrée en présence de la chaux ; décomposition en sucrate de chaux et carbonate de chaux par l'eau sucrée ; possibilité de formation à quelque température que l'on opère, et quelle que soit la densité du liquide employé.

ANALYSE DES MÉMOIRES DE CHIMIE PURE ET APPLIQUÉE

PUBLIÉS EN FRANCE ET A L'ÉTRANGER.

CHIMIE MINÉRALE.

Appareil pour montrer la diffusibilité de l'hydrogène,
par **M. F. WOELLER** (1).

Le diffusiomètre de Graham peut être avantageusement modifié pour la démonstration, en lui donnant environ 1 mètre de longueur et en y soudant un tube plus large auquel on mastique la plaque de diffusion, dont la surface est ainsi beaucoup augmentée ; cette plaque est en terre cuite, comme les vases poreux de la pile de Bunsen. Si l'on remplit le tube d'hydrogène et qu'on le renverse rapidement dans de l'eau, on voit immédiatement celle-ci s'élever avec rapidité. Mais il vaut mieux remplir le tube d'air et renverser ensuite au-dessus de la

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 10 (1871), n° 1.

plaque une cloche d'hydrogène; immédiatement l'air est chassé par la partie inférieure du tube. Quand on vient à enlever l'atmosphère d'hydrogène, le phénomène inverse se produit; l'hydrogène, qui avait pénétré dans le tube par diffusion, s'échappe de nouveau, et l'eau s'élance dans le tube.

Sur le chlorure d'iode, par M. L. HENRY (1).

Le chlorure d'iode agit sur les acides oxygénés du chlore en mettant du chlore en liberté et en formant de l'acide iodique. La réaction est énergique à froid avec l'acide hypochloreux et ses sels; avec l'acide chlorique, elle est lente à froid, énergique à chaud. Le trichlorure d'iode agit comme le protochlorure. Cette réaction peut servir à préparer facilement les iodates.

On met de l'iode en suspension dans l'eau, on le dissout par un courant de chlore; puis on ajoute à la solution une quantité équivalente de chlorate de potasse et l'on chauffe $\text{KClO}_3 + \text{ClI} = \text{KIO}_3 + \text{Cl}_2$; la réaction a lieu beaucoup plus facilement qu'avec l'iode seul.

Le chlorure d'iode peut très-bien servir, dans les cours, à mettre en évidence les affinités croissantes des halogènes pour l'oxygène, décroissantes pour l'hydrogène, en allant du chlore à l'iode. Dans l'expérience précédente, c'est l'affinité pour l'oxygène qui est en jeu, et le chlore est mis en liberté; mais si l'on fait agir le chlorure d'iode sur l'acide iodhydrique ou les chlorures, l'affinité dominante du chlore pour l'hydrogène se manifeste et c'est de l'iode qui est mis en liberté.

Sur l'ozone et l'antozone, par MM. C. ENGLER et O. NASSE (2).

Suivant Meissner, il se forme, lorsqu'on électrise de l'oxygène dans un tube de Babo, un mélange de parties égales d'ozone et d'antozone, qui, en passant à travers une solution concentrée d'iodure de potassium, perd seulement l'ozone; l'antozone se manifeste encore par des nuages qu'il produit en présence de l'eau.

Les auteurs, en faisant usage d'un appareil puissant, ont constaté les faits suivants :

Lorsqu'on fait passer le courant d'oxygène ozonisé à travers un tube rempli de morceaux d'alliage de zinc et de sodium, l'odeur de l'ozone disparaît entièrement; si on interpose le même tube entre une solu-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. III, p. 892 (1870), n° 17.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLIV, p. 215. — *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. VI, p. 675 (1870).

tion d'iodure de potassium et de l'eau au-dessus de laquelle se forment les brouillards, la production de ces derniers ne diminue pas; l'alliage de zinc et de sodium détruit donc l'ozone, mais non l'antozone.

Suivant M. Meisner, les propriétés de l'antozone apparaissent aussitôt que l'ozone est détruit; mais si l'antozone existait déjà formé dans le tube d'ozonisation, l'oxygène ozonisé, après avoir traversé le tube rempli d'alliage de zinc et de sodium, devrait donner des brouillards avec l'eau; suivant les auteurs, il n'en est pas ainsi, ce qui démontre que l'antozone n'existe pas dans le tube d'ozonisation.

L'expérience suivante le démontre encore : un courant d'oxygène renfermant de l'antozone qui a traversé la solution d'iodure de potassium, perd son antozone et ne forme plus de brouillards avec l'eau, lorsqu'il traverse un tube rempli de chlorure de calcium; le même tube laisse passer l'ozone sans le décomposer en aucune façon.

Lorsqu'on dirige le courant gazeux sortant du tube d'ozonisation d'abord à travers le tube rempli de chlorure de calcium, ensuite à travers la solution d'iodure de potassium, et finalement au-dessus de l'eau, les brouillards apparaissent avec une intensité non altérée.

On obtient le même résultat si le courant gazeux traverse une solution concentrée de chlorure de potassium avant d'atteindre le tube de chlorure de calcium, et est par conséquent humide.

L'antozone ne se forme donc pas en même temps que l'ozone, mais se manifeste seulement dans le cas où l'ozone est détruit. Cependant il y a des exceptions : par exemple, l'ozone que détruit l'alliage de zinc et de sodium ne fournit pas d'antozone.

L'action de l'alliage de zinc et de sodium est remarquable parce que en général l'ozone n'agit plus sur la plupart des corps, qu'il attaque facilement lorsqu'ils sont humides, une fois que ceux-ci sont parfaitement secs. Dans ce cas se trouvent l'iodure, le cyanure, le sulfure, le nitrite de potassium, l'acide arsénieux et même le magnésium en feuilles, tandis que le magnésium humecté détruit immédiatement l'ozone avec formation d'antozone.

L'amalgame de sodium et l'iode secs détruisent l'ozone. Lorsqu'on fait agir l'iode sec sur l'ozone, le corps qui forme des brouillards avec l'eau n'est pas de l'antozone, mais de l'acide iodique.

L'ozone qui agit sur de l'iode humecté d'une solution de chlorure de potassium concentrée donne naissance à de l'antozone en même temps qu'à de l'acide iodique, quoique tout l'ozone ne soit pas détruit.

L'alliage de zinc et de sodium humide n'a pas d'action sur l'ozone;

la destruction de celui-ci n'a pas lieu si le courant gazeux renferme le peu d'humidité dont il se charge au passage à travers une solution concentrée de chlorure de potassium.

L'antozone ne se forme pas seulement lorsque l'ozone, agissant comme oxydant, est détruit, mais aussi dans certains cas où l'ozone réduit des corps riches en oxygène : ainsi, par exemple, lorsqu'un courant d'oxygène ozonisé traverse une solution concentrée d'eau oxygénée, saturée de chlorure de potassium. Cette expérience, où tout l'ozone n'est pas détruit, constitue une preuve de la faible énergie de l'action de l'ozone sur le peroxyde d'hydrogène. Les auteurs ont remarqué aussi la destruction complète de l'ozone et la formation de brouillards, lorsqu'ils ont dirigé un courant lent d'oxygène électrisé à travers un tube en U, long de 60 centimètres, renfermant des fragments de verre imprégnés d'une solution concentrée de chlorure de potassium tenant en suspension du peroxyde de baryum.

Les observations qui précèdent font voir que l'antozone ne se produit que lorsque l'ozone est détruit en présence de l'eau. MM. de Babo et Weltzien avaient déjà conclu de là que l'antozone n'était autre chose que du peroxyde d'hydrogène. Les auteurs partagent cette opinion et citent encore à l'appui les expériences suivantes : lorsque l'oxygène électrisé, après avoir été désazonisé par l'iodure de potassium, traverse un verre contourné en spirale, il forme, comme à l'ordinaire, des brouillards avec de l'eau ; mais si on chauffe la spirale plongée dans un bain de chlorure de zinc, la propriété de former des brouillards se perd à mesure que la température croît, jusqu'à s'éteindre complètement à 170°, et atteint de nouveau peu à peu l'intensité primitive, la température baissant par degrés. On s'étonnera peut-être de ce que le peroxyde d'hydrogène n'est entièrement détruit qu'à 170° ; mais il semble que sa stabilité a été jusqu'à présent jugée trop faible ; les auteurs ont chauffé une solution aqueuse de ce corps en tube scellé, pendant une demi-heure, à 160°, sans le décomposer sensiblement.

Lorsqu'on fait passer le courant d'oxygène désazonisé par l'iodure de potassium à travers un tube court rempli de morceaux de potasse fondue, ensuite à travers quatre tubes en U, longs de 6 centimètres, remplis de morceaux de verre, il ne perd pas d'une manière appréciable la propriété de former des brouillards ; mais il la perd entièrement dès que les tubes sont refroidis à — 20° : on ne saurait admettre que c'est l'oxygène qui se condense à — 20°.

Si, au lieu de faire usage de tubes remplis de fragments de verre, on emploie deux tubes étroits vides, et si l'on fait passer le gaz pendant

vingt-quatre heures à -20° , on y recueille de l'eau qui présente la réaction du peroxyde d'hydrogène.

Les auteurs expliquent la production du peroxyde d'hydrogène pendant la désozonisation, en admettant que quelques-uns des atomes d'oxygène s'unissent à l'eau au moment où la molécule d'ozone se détruit.

Comme, par l'action de l'ozone sur l'iodure de potassium, un seul des trois atomes d'oxygène est employé à l'oxydation, il faut admettre que les deux autres s'unissent pour former de l'oxygène ordinaire. Si l'iodure de potassium n'utilise pas ces deux atomes d'oxygène pour s'oxyder, il est probable qu'ils agiront pour oxyder l'eau; on peut donc penser que l'iodure de potassium désagrége les molécules d'ozone, mais que certaines molécules d'ozone ne cèdent pas d'oxygène à l'iodure de potassium, mais à l'eau. De là on pourrait conclure que, dans le dosage de l'ozone au moyen de l'iodure de potassium, on doit trouver constamment une plus petite proportion d'ozone que par la mesure de la dilatation que détermine l'application de la chaleur; mais il n'en est pas ainsi: au contraire, les nombres que fournissent les deux procédés s'accordent bien entre eux.

Il faut cependant remarquer que la quantité de bioxyde d'hydrogène est tellement faible, que dans l'analyse elle est comprise entre les limites d'erreur, et d'un autre côté, pendant le titrage de l'iode mis en liberté, l'oxygène du bioxyde d'hydrogène oxydera autant qu'une quantité équivalente d'iode libre.

La formation des brouillards tient à ce qu'un grand excès d'oxygène ordinaire accompagnant l'ozone, entraîne mécaniquement le bioxyde d'hydrogène; ce dernier forme, aussitôt qu'il pénètre dans une atmosphère renfermant assez de vapeurs d'eau, des vésicules de vapeur ou des brouillards; et cela directement avec des solutions étendues, mais seulement au contact ultérieur de l'eau avec des solutions concentrées, à cause de leurs faibles tensions.

Il est remarquable qu'on puisse diriger le gaz chargé de peroxyde d'hydrogène sur des matières qui ont la propriété de décomposer celui-ci, sans qu'il perde la faculté de donner des brouillards; par exemple: sur de l'amalgame de sodium, sur de l'alliage de zinc et de sodium, ou sur du peroxyde de manganèse imprégné de solution concentrée de permanganate de potasse. Tous ces corps, on le sait, décomposent très-rapidement le bioxyde d'hydrogène; les auteurs attribuent leur innocuité relative à la grande dilution du bioxyde d'hydrogène dans l'oxygène.

Les substances déshydratantes, telles que l'acide sulfurique, l'anhy-

dride phosphorique et le chlorure de calcium, décomposent facilement le peroxyde d'hydrogène contenu dans l'oxygène désazonisé. On ne saurait dire si le chlorure de calcium agit en absorbant ou en décomposant; il est possible qu'il décompose, car une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène dégage de l'oxygène lorsqu'on la sature de chlorure de calcium, de chlorure de potassium ou de tout autre sel facilement soluble.

Les auteurs ont constaté que l'ozone ne décompose pas le bioxyde d'hydrogène aussi facilement qu'on l'admet d'ordinaire.

On admet qu'il se forme de l'antozone dans l'action de l'acide sulfurique concentré sur le peroxyde de baryum. Les auteurs aussi ont constaté ce fait, découvert par Schœnbein et contesté par M. Weltzien (1); ils ont reconnu que l'oxygène ainsi préparé renfermait de l'ozone et du peroxyde d'hydrogène.

On admet encore que les ozonides et les antozonides décrits par Schœnbein et autres jouissent de propriétés différentes. Les auteurs, après avoir démontré la non-existence de l'antozone, font voir que ces particularités n'existent pas de fait, et que la distinction des ozonides et des antozonides n'est pas soutenable.

Les antozonides, dit-on, ne dégagent pas de chlore avec l'acide chlorhydrique; voici des faits qui infirment cette proposition: M. Brodie et M. Weltzien ont démontré que l'acide chlorhydrique peut dégager du chlore avec le peroxyde de baryum; et les auteurs ont observé un dégagement de chlore en mélangeant du peroxyde d'hydrogène concentré avec de l'acide chlorhydrique également concentré. De plus, on assure que les ozonides n'agissent pas sur les ozonides, ni les antozonides sur les antozonides; néanmoins il se dégage de l'oxygène dans l'action de l'acide hypochloreux sur le peroxyde de plomb (M. Balard); le même fait a lieu au contact des peroxydes de baryum et d'hydrogène.

Il est également inexact de dire que les antozonides ne développent pas d'ozone avec l'acide sulfurique; tous les peroxydes, sans exception, fournissant avec cet acide de l'oxygène ozonisé.

Sur l'antozone, par M. O. LOEW (2).

Schœnbein a le premier constaté, en 1851, les propriétés oxydantes de l'essence de térébenthine, et les a attribuées à la présence de l'ozone;

(1) *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. v, p. 261 et 322.

(2) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. vi, p. 609.

plus tard, en 1859, il a modifié son opinion en admettant que le principe oxydant était de l'antozone, parce qu'il décolorait la teinture de gaïac bleuie. Récemment, M. Wolfenstein a trouvé aussi que l'élimination d'iode, qui a lieu lorsqu'on met en contact de l'essence de térébenthine active avec de l'iodure de potassium, n'est pas accompagnée d'un dégagement d'oxygène neutre, fait qui contredit la présence de l'ozone. En même temps, ce chimiste admet que l'essence renferme en solution de l'oxygène ordinaire. Du reste, M. Berthelot a déjà constaté ce fait; mais il est certain que la décomposition de l'iodure de potassium n'est pas due à l'oxygène inactif, ce que M. Berthelot fait ressortir aussi en dosant les quantités d'oxygène inactif et actif. MM. Engler et Nasse (1) ont également contesté l'existence de l'antozone. Ces auteurs ont fait voir, pour deux cas particuliers, que le soi-disant antozone n'est que du bioxyde d'hydrogène gazeux; mais ils n'ont pas étendu leurs expériences au fluorure de calcium de Wölsendorf et à l'essence de térébenthine active.

L'auteur a voulu prouver, par l'essai suivant, que l'antozone de l'essence n'est pas identique avec le peroxyde d'hydrogène.

Comme l'essence ordinaire renferme le plus souvent des traces de résine et d'acide formique, on pourrait attribuer le bleuissement de l'empois d'amidon imprégné d'iodure de potassium à la présence de l'eau oxygénée, car on sait qu'en présence d'un acide celle-ci bleuit. Mais comme le bioxyde d'hydrogène, en l'absence d'acides ou de sulfate de protoxyde de fer, ne peut produire cette réaction, il a paru intéressant de se servir de l'essence débarrassée d'acide. A cet effet, on a agité de l'essence avec de la lessive de potasse; l'essence avait perdu la propriété de rougir le tournesol et de bleuir l'empois d'iodure de potassium; sous l'influence de la potasse, l'oxygène avait sans doute résinifié du carbure d'hydrogène; aussi a-t-on trouvé que la potasse s'était chargée d'acides résineux.

L'essence ainsi traitée, ayant été abandonnée pendant trois jours à la lumière diffuse, était restée neutre, mais bleuissait de nouveau, faiblement il est vrai, l'empois d'iodure de potassium. L'essence a été exposée alors pendant trois heures à la lumière solaire directe; il ne s'est pas formé d'acide, mais il s'est manifesté au plus haut degré la propriété de bleuir l'amidon ioduré. Une autre portion de cette essence, ayant été agitée avec le quart de son volume d'eau, a fourni un

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie* (mai 1870), et *Bulletin de la Société chimique*, t. XIX, p. . .

liquide parfaitement neutre, offrant la réaction du peroxyde d'hydrogène avec le réactif de Schœnbein.

Ces résultats prouvent, suivant l'auteur :

1° Que le principe actif de l'essence n'est pas de l'ozone, celui-ci ne fournissant pas de bioxyde d'hydrogène lorsqu'on l'agite avec de l'eau ;

2° Qu'on n'a pas eu à faire à du bioxyde d'hydrogène, qui, en l'absence d'acide, ne donne pas la réaction d'iode ;

3° Que cette modification d'oxygène donne, au contact de l'eau, du bioxyde d'hydrogène.

L'auteur, tout en n'admettant pas, avec MM. Engler et Nasse, l'existence de l'oxygène électrisé positivement et négativement, et celle des ozonides et antozonines, émet néanmoins l'hypothèse qu'il existe une autre modification de l'oxygène, à savoir de l'oxygène à l'état d'atome libre.

MM. Engler et Nasse ont constaté que, même lorsque l'ozone reste longtemps en contact avec l'eau, il ne se forme pas trace de bioxyde d'hydrogène, mais que l'oxygène électrisé donne naissance à une certaine quantité de bioxyde d'hydrogène si on le fait passer à travers une dissolution d'iodure de potassium ; selon eux, ce fait est dû à l'état naissant de l'ozone.

L'auteur explique l'action de l'essence en admettant que cet oxygène atomistique, qu'on peut nommer antozone, est dissous dans l'essence, en combinaison relâchée, plutôt physique que chimique, et qu'il est encore entouré d'une enveloppe de chaleur ; qu'il ne détermine la formation de résine et d'eau qu'après un temps assez prolongé ; qu'il peut, avec l'eau, directement fournir le bioxyde d'hydrogène, et que, comme l'ozone, il peut décomposer l'iodure de potassium.

Observations sur le soufre amorphe, par M. WEBER (1).

L'auteur a déjà fait connaître antérieurement, en 1857, que le soufre peut se séparer à l'état liquide par la décomposition des hyposulfites, et qu'il devient cristallin, avec élévation de température, lorsqu'on le chauffe. Pour le préparer, on ajoute peu à peu de l'acide chlorhydrique à une solution de 1 partie d'hyposulfite de soude dans 2,5 à 3 parties d'eau, en maintenant la température à 10°. La séparation dure une heure, et on isole le soufre huileux de la partie solide par expression dans un linge.

(1) *Poggendorff's Annalen*, t. CXLII, p. 432 (1870), n° 10.

Le soufre liquide a la couleur et la consistance du jaune d'œuf, sa surface est miroitante ; sa densité est 1,920 à 1,927 (celle du soufre mou est, d'après M. Deville, 1,919 à 1,928). Après quelques heures il devient plus consistant et se recouvre d'une pellicule, tandis que des cristaux se forment à l'intérieur, et cette transformation est complète après vingt-quatre heures. Chauffé légèrement, il se solidifie et sa température s'élève vers 104-105°. Le sulfure de carbone dissout presque entièrement le soufre liquide, et celui qui se sépare par l'évaporation du dissolvant laisse au contraire un résidu lorsqu'on le redissout. Le soufre liquide solidifié lentement se dissout presque entièrement dans le sulfure de carbone ; mais lorsqu'on le triture dans une capsule, il devient épais et ne se dissout alors qu'en partie, le reste formant un liquide non miscible au sulfure de carbone. Ce soufre épais, pétri entre les doigts, se solidifie brusquement avec élévation de température.

Le soufre qui continue à se déposer lentement de la solution acide de l'hyposulfite, après la séparation du soufre liquide, forme des croûtes grenues renfermant environ 36 0/0 de soufre insoluble.

Le soufre liquide renferme de petites quantités de persulfure d'hydrogène dont il possède plus ou moins l'odeur ; lorsqu'on le chauffe, il se boursouffle et émet de l'hydrogène sulfuré que l'auteur a dosé ; il a trouvé que le soufre liquide fournit 0,16 à 0,17 0/0 d'hydrogène sulfuré. C'est la présence du persulfure d'hydrogène qui facilite le maintien du soufre à l'état liquide, car cet état persiste d'autant plus que l'odeur du persulfure est plus prononcée. L'auteur n'a pas pu obtenir du soufre pur dans la modification liquide.

On sait que la présence d'autres substances, le chlorure de soufre, le brome, l'iode, influent sur les propriétés physiques du soufre.

Si l'on introduit 1/2 pour 100 de chlorure de soufre dans du soufre en fusion, celui-ci prend à la vérité plus de consistance lorsqu'on élève sa température, mais moins que lorsqu'il est pur ; versé alors dans l'eau, il donne un soufre mou, très-visqueux, se rapprochant de l'état liquide et présentant des phénomènes analogues aux précédents. Une fois solidifié, ce soufre modifié par le chlorure de soufre ne diffère pas du soufre ordinaire.

L'auteur termine par une discussion sur la production du soufre amorphe dans les différentes réactions qui mettent du soufre en liberté.

Sur le spectre d'absorption du peroxyde d'azote liquide,
par **M. A. KUNDT** (1).

Brewster, qui avait observé le spectre d'absorption du peroxyde d'azote, a aussi fait la remarque que ce composé une fois liquéfié ne présente pas ce phénomène, le spectre se trouvant seulement éteint dans une certaine étendue sans rapport avec les raies d'absorption du gaz. L'auteur a cependant observé avec un spectroscopie, n'ayant pas une trop forte dispersion et d'un faible grossissement, que le peroxyde d'azote liquide produit quelques bandes noires diffuses, correspondant à des groupes de raies du peroxyde gazeux. Si le liquide est refroidi, on remarque deux de ces bandes dans le vert ; s'il est légèrement chauffé, on distingue plus nettement des bandes dans le rouge, et la coïncidence avec des raies du gaz est plus difficile à saisir.

Sur le spectre d'absorption de la vapeur d'iode,
par **M. B. THALEN** (2).

Voici quelles sont les conclusions de l'auteur : Les bandes d'absorption de la vapeur d'iode sont situées entre les parties verte et rouge du spectre. Lorsque l'absorption est au maximum, le violet du spectre ne présente aucune modification. La succession des bandes d'absorption ne forme pas une série unique, mais plusieurs séries empiétant les unes sur les autres ; c'est ce que l'on peut vérifier en faisant varier l'intensité de l'absorption. Les bandes appartenant à une même série ne sont pas équidistantes ; leurs distances respectives augmentent avec les longueurs d'onde, mais ne leur sont pas proportionnelles. Chaque bande peut se résoudre en plusieurs raies très-fines formant entre elles des groupes plus ou moins réguliers.

Sur le pouvoir dissolvant de l'ammoniaque liquéfiée,
par **M. A. SEELY** (3).

L'ammoniaque liquéfiée peut dissoudre différents métaux. C'est ainsi qu'elle dissout le sodium, donnant une solution d'un bleu intense, qui possède les caractères d'une solution véritable, car par l'évaporation elle abandonne de nouveau le sodium à l'état métallique. Cette dissolution avait déjà été observée par M. Weyl, qui l'interprétait différemment.

(1) *Poggendorff's Annalen*, t. cxi, p. 157 (1870), n° 9.

(2) *Poggendorff's Annalen*, t. cxxxix, p. 503.— En extrait dans *Zeitschrift für Chemie*, t. vi, p. 475 (1870), n° 15.

(3) *Chemical News*, t. xii, p. 217.

Sur les chlorures de soufre,
par **MM. HUEBNER et A. GUEROUT** (1).

Il existe deux chlorures de soufre, l'un correspondant à l'hydrogène sulfuré, Cl^2S , l'autre qu'on peut appeler persulfure de chlore, S^2Cl^2 , qui correspond au bisulfure d'hydrogène. Ce dernier chlorure, qui bout à $137^{\circ}5$ (non corrigé), est le plus stable et se produit lorsqu'on distille le premier, qui dans ce cas perd du chlore : $2\text{Cl}^2\text{S} = \text{Cl}^2 + \text{Cl}^2$. Le second, dont la composition a déjà été établie par M. Dumas, a été regardé par quelques chimistes comme un mélange d'autres chlorures ; les auteurs en ont fait une nouvelle étude et concluent que c'est réellement un composé défini ; seulement son poids atomique ne peut pas être déterminé, à cause de sa décomposition par la chaleur.

Action de l'ammoniaque sur le chlorure de thionyle et chlorure de sélénium, par M. MICHAELIS (2).

Le chlorure de thionyle absorbe l'ammoniaque en formant, d'après M. H. Schiff, de la thionyldiamide $(\text{SO})\text{H}^4\text{Az}^2$, ainsi que d'autres produits ; mais il n'avait pas obtenu cette amide à l'état de pureté. L'auteur a repris cette étude.

Du gaz ammoniac sec fut dirigé à travers du chlorure de thionyle pur, maintenu dans de l'eau froide, car l'absorption a lieu avec élévation de température. On remarque aussitôt la formation de vapeurs de sel ammoniac ; bientôt il se dépose des cristaux jaunes, en même temps qu'il se forme un dépôt rouge à la surface du chlorure de thionyle et que la partie inférieure se colore en vert.

On obtient finalement une masse jaunâtre d'où le sulfure de carbone extrait un composé formant des cristaux rhomboïdaux d'un jaune rouge ; on épuise au sulfure de carbone jusqu'à ce que celui-ci ne se colore plus.

Ce composé cristallisable, soluble dans l'éther, décomposable par les alcalis avec production d'ammoniaque, est du *sulfure d'azote* AzS , qui jusqu'ici n'a été obtenu que par l'action de l'ammoniaque sur le chlorure de soufre, et qui a été étudié par MM. Fordos et Gélis. Chauffé à 120° , le sulfure d'azote se colore en rouge de sang ; à 158° il fond, mais commence déjà à se sublimer à 135° ; à 160° il se décompose avec explosion. Sa densité à 15° est égale à 2,1166. L'acide chlorhydrique

(1) *Zeitschrift für Chemie*, t. vi, p. 455 (1870), n° 15.

(2) *Jenaische Zeitschrift*, t. vi, p. 79. — *Zeitschrift für Chemie*, t. vi, p. 460 (1870), n° 15.

l'attaque vivement en donnant un corps rouge qui se sublime; en même temps l'odeur du chlorure de soufre se manifeste. Le corps rouge est probablement celui qui a été signalé par MM. Fordos et Gélis, $\text{SCl}^2, 4\text{AzS}$; l'action de l'acide chlorhydrique peut se représenter par l'équation

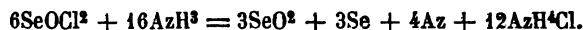


Le produit de l'action de l'ammoniaque, épuisé par le sulfure de carbone, étant traité par l'eau, laisse une poudre brune qui est un mélange de 2 parties de sulfure d'azote et de 1 p. de soufre; comme le sulfure de carbone n'extrayait plus rien du produit, ces corps doivent évidemment résulter de l'action de l'eau sur un composé contenu dans la masse; ce composé est sans doute le corps $\text{SCl}^2, 4\text{AzH}$, dont la décomposition peut se représenter, par exemple, par l'équation

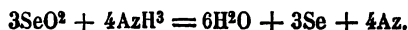


L'examen de la liqueur aqueuse filtrée a fait voir que celle-ci tenait du trithionate et du tétrathionate d'ammonium en dissolution; ces sels résultent évidemment de l'action de l'eau sur le produit primitif privé de sulfure d'azote. L'auteur n'a pas pu obtenir la thionylamide signalée par M. H. Schiff.

Action de AzH^3 sur le chlorure de sélényle. Cette action donne naissance à du sel ammoniac, de l'acide sélénieux, du sélénium et de l'azote, d'après l'équation

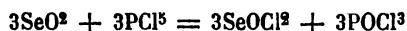


Comme il se forme de l'acide sélénieux libre, celui-ci ne paraît pas pouvoir se combiner à l'ammoniaque comme l'anhydride sulfureux; en effet un excès de gaz ammoniac le décompose :

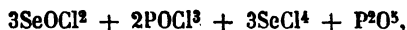


Le chlorure de sélényle s'obtient, d'après M. Weber, par l'action du tétrachlorure de sélénium sur l'anhydride sélénieux. Ce chlorure de sélényle forme un liquide jaunâtre, bouillant à $179^\circ 3$, corrigé (220° , Weber); au-dessous de 0° il se concrète en une masse cristalline incolore, fusible à $+10^\circ$. Densité à $13^\circ = 2,443$. L'auteur a cherché à l'obtenir par le procédé qui donne le chlorure de thionyle, c'est-à-dire par l'action de PCl^5 sur SeO^2 . Ces deux corps réagissent avec élévation de température et le mélange se liquéfie; si on cherche alors à le distiller, il se solidifie de nouveau et l'on recueille de l'oxychlorure de phosphore, en même temps qu'il se forme un dépôt jaune dans le col de la cornue; si l'on distille dans un courant de gaz carbonique sec, il

ne reste dans la cornue qu'un résidu fondu, limpide. Le composé volatil est du *tétrachlorure de sélénium* SeCl_4 ; le résidu de la cornue est de l'anhydride phosphorique, et la réaction ci-dessus peut se représenter par les équations



et



qui expliquent pourquoi le mélange devient d'abord liquide, puis se solidifie de nouveau. Comme confirmation, l'auteur a fait agir le chlorure de sélényle sur l'oxychlorure de phosphore, et a observé la seconde réaction. La réaction du perchlorure de phosphore sur l'anhydride sélénieux fournit un très-bon moyen de préparation du tétrachlorure de sélénium.

On ne réussit pas mieux en remplaçant le perchlorure de phosphore par le trichlorure, car ce dernier réduit l'anhydride sélénieux. En chauffant à 130° les deux corps dans les rapports indiqués par l'équation $\text{SeO}_2 + 2\text{PCl}_3 = \text{Se} + 2\text{PCl}_3\text{O}$, il se forme du sélénium, en même temps qu'une substance blanche qui est de l'anhydride phosphorique, formé par l'action de l'oxychlorure de phosphore sur une partie de l'anhydride sélénieux échappé à l'action du trichlorure de phosphore. Le tétrachlorure de sélénium qui aurait dû se former dans ce cas est remplacé par le chlorure SeCl_2 . Lorsqu'on distille, il passe de l'oxychlorure de phosphore, puis un liquide rouge, le chlorure SeCl_2 , se décomposant en grande partie en tétrachlorure et en sélénium.

Action de PCl_3 sur le chlorure de sélényle. Les deux corps réagissent avec une grande énergie; il ne faut opérer le mélange que peu à peu et à froid: il se forme du tétrachlorure de sélénium et le chlorure SeCl_2 , qui colore le produit en rouge:



Sur le chlorure de sulfocarbonyle et sur un nouveau chlorosulfure de carbone, le perchlorométhylmercaptan,
par M. B. RATHKE (1).

Le sulfocarbonyle CSCl_2 a été obtenu en 1845, par M. Kolbe, par l'action du chlore sur le sulfure de carbone, mais on ne l'a jamais obtenu exempt de chlorure de carbone. L'auteur a repris l'étude de ce composé pour en obtenir quelques dérivés. On abandonna pendant quelques semaines à eux-mêmes de grands ballons renfermant du

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. III, p. 858 (1870), n° 16.

sulfure de carbone et un mélange de peroxyde de manganèse et d'acide chlorhydrique ; l'addition d'un peu d'iode au sulfure facilite beaucoup l'action. En distillant ensuite le mélange, il passe une huile jaune, et finalement un corps cristallisable, le chlorure trichlorométhylsulfureux CSCl^4O^2 , décrit par M. Kolbe. Le produit huileux, lavé à l'eau, puis séché, fut rectifié et partagé en quatre portions. La première, passant au-dessous de 80° , renferme l'excès de sulfure de carbone, du chlorure de carbone CCl^4 , et le chlorure de sulfocarbonyle ; ces corps ne peuvent pas être séparés par distillations fractionnées. La deuxième portion, de 80 à 140° , est un mélange de la première et de la troisième. La troisième, de 140 à 150° , est la plus considérable et constitue une huile jaune. Quant au composé CSCl^4O^2 , il reste dans la cornue (il bout à 170°).

La troisième portion fournit un produit bouillant à $146-147^\circ$ (corrigé), d'un jaune d'or, d'une odeur qui provoque le larmolement, donnant à l'air humide des vapeurs d'acide chlorhydrique et un dépôt de soufre. Ce corps renferme d'après l'analyse $\text{CSCl}^4 = \text{CCl}^3.\text{SCl}$, c'est le méthylmercaptan perchloré. L'eau à 160° le décompose en acide carbonique, acide chlorhydrique et soufre. La potasse agit de même, ainsi que l'ammoniaque ; mais cette dernière donne en outre du sulfocyanate d'ammonium et une poudre jaune, mélangée au soufre, insoluble dans tous les véhicules et qui n'a pu être examinée. Le chlorure de sulfocarbonyle est également décomposé par l'ammoniaque en donnant du chlorure, du carbonate et du sulfocyanate d'ammonium.

L'acide azotique de 1,2 de densité transforme peu à peu le perchlorométhylmercaptan en un corps solide blanc, fusible à 135° , sublimable dans un courant de vapeur d'eau et qui est le composé CCl^4SO^2 . Chauffé à 200° , il ne change pas d'aspect ; néanmoins il se décompose en donnant du chlorure de carbone, du chlorure de sulfocarbonyle et du chlorure de soufre.

L'action de l'aniline sur le chlorure de sulfocarbonyle, qui ne s'obtient que mélangé de chlorure et de sulfure de carbone, donne naissance à de l'essence de moutarde phénylque :



Le chlorure CSCl^4 donne des produits tout différents, non encore étudiés.

Le perchlorométhylmercaptan s'échauffe au contact d'une solution concentrée de sulfite neutre de potassium, et il se forme une bouillie cristalline d'un sel peu soluble $\text{C}(\text{SO}^3\text{K})^3.\text{SH}$ qu'on peut obtenir en cris-

taux volumineux. L'acide de ce sel colore le chlorure ferrique en bleu foncé. Le brome agit sur le sel de potassium en donnant de l'acide sulfurique et un sel encore moins soluble, donnant de beaux cristaux, $C(SO^3K)^3.OH$. L'auteur nomme ces sels *méthylmercaptan-trisulfite* et *méthylalcool-trisulfite de potassium*. Le chlorure de sulfocarbonyle donne les mêmes produits, ainsi que le sulfite de carbone lui-même, quoique plus difficilement (1).

L'auteur termine en mentionnant l'action du sulfite de potassium sur la *chloropicroïne*, qui donne naissance à un sel très-explosible, probablement $C(SO^3K)^3.AzO^2$.

Sur l'hydrate de sulfure de carbone, par M. BALLO (2).

On sait depuis longtemps que le sulfure de carbone, filtré à l'air humide, produit sur le filtre des efflorescences cristallines. M. Berthelot a montré, en 1856, qu'elles renferment de l'eau et du sulfure de carbone. M. Duclaux, plus tard, a assigné à cet hydrate la formule $2CS^2 + H^2O$. L'auteur démontre que la solidification du sulfure de carbone, signalée par M. Wartha, n'est due qu'à son hydratation. L'analyse de cet hydrate lui a donné des nombres très-variables, l'un se rapprochant assez de la formule $CS^2.H^2O$, qui exige 19,14 % d'eau ; un autre, 27 %, s'accorde avec l'analyse de M. Berthelot.

Sur un nouveau sulfure de carbone, par M. L. RAAB (3).

Le sodium, introduit dans du sulfure de carbone pur, se recouvre d'une croûte foncée qui finit par se détacher lorsqu'on agite et qui se reforme ensuite de nouveau. Ces croûtes qui tombent au fond du sulfure sont solubles dans l'eau et dans l'alcool avec une couleur rouge. Le chlore, l'acide chlorhydrique ou les autres acides donnent dans cette solution un précipité d'abord jaunâtre, mais qui devient bientôt brun ; en même temps il se dégage de l'hydrogène très-fétide et dont l'odeur porte au cerveau. Le composé qui se sépare est un sulfure de carbone qui renferme C^3S^2 . Il commence à fondre à 135° en répandant une odeur caractéristique, et se concrète après fusion en une masse amorphe résineuse et presque noire. A 150° il paraît se décomposer ; il se dégage des vapeurs jaunes qui se subliment, ainsi que des gouttelettes jaunes, solubles dans la potasse. Il est insoluble dans l'alcool,

(1) Les recherches relatives à l'action des sulfites sont effectuées par M. ALBRECHT, qui en fera connaître plus tard le détail.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 118 (1871), n° 2.

(3) *Zeitschrift für Chemie*, t. VI, p. 666 (1870), n° 21.

l'éther et le sulfure de carbone; le sublimé jaune est également insoluble dans l'alcool. L'acide azotique et l'eau régale le dissolvent; la solution est jaune, et donne comme le chlorure de baryum un précipité blanc; si l'on neutralise par l'ammoniaque, la masse cristallise après évaporation. Le nouveau sulfure de carbone se dissout aussi dans le cyanure de potassium et dans les sulfites alcalins, d'où les acides le précipitent de nouveau.

Sur l'hydrate d'oxychlorure de magnésium,
par **M. C. BENDER** (1).

La magnésie calcinée se transforme à une température élevée en une poudre plus dense, possédant des propriétés hydrauliques. Arrosée d'une solution concentrée de chlorure de magnésium (20 à 30° B.), elle fournit une pâte qui durcit après quelques heures. M. Sorel a attribué ce durcissement à la formation d'un oxychlorure basique.

Si l'on analyse le produit durci, après six semaines, on lui trouve pour composition, déduction faite du carbonate de magnésium,



Ce produit perd $3\text{H}^2\text{O}$ sur l'acide sulfurique; à 100° il en perd 9, et 11 à 150-180°.

Traité par l'eau, il perd du chlorure de magnésium, et le produit qui reste renferme $\text{MgCl}^{2.9}\text{MgO} + 24\text{H}^2\text{O}$; l'eau bouillante lui enlève tout le chlorure de magnésium et laisse l'hydrate $2\text{MgO}.3\text{H}^2\text{O}$, ne perdant que difficilement 2 % d'eau à 100° et 4,3 à 150-180°, laissant l'hydrate $4\text{MgO}.5\text{H}^2\text{O}$. Toutes ces combinaisons offrent la résistance du grès et sont susceptibles de poli.

L'hydrate $2\text{MgO}.3\text{H}^2\text{O}$ n'absorbe que difficilement l'acide carbonique.

Recherches sur les acides conjugués du soufre,
par **M. C. W. BLOMSTRAND** (2).

L'auteur entre, à l'égard des combinaisons oxygénées du soufre et de leurs dérivés conjugués, dans des considérations théoriques pour lesquelles nous devons renvoyer le lecteur au mémoire original, nous contentant d'en extraire ce qui concerne l'acide hyposulfureux.

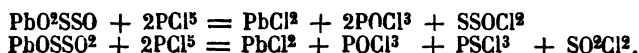
M. Buchanan (3) avait fait agir du perchlorure de phosphore sur l'hy-

(1) *Zeitschrift für Chemie*, t. VI, p. 644 (1870), n° 21.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. III, p. 957 (1870), n° 19.

(3) *Bulletin de la Société chimique*, t. XIV, p. 191.

posulfite de plomb, et, de l'absence du chlorure de sulfuryle SO_2Cl_2 dans les produits, il a conclu que l'acide hyposulfureux ne peut pas être envisagé comme un acide sulfurique dans lequel un hydroxyle OH est remplacé par SH. L'auteur pense qu'on en peut conclure que cet acide renferme $\text{H}_2\text{O}^2\text{SSO}$ plutôt que H^2OSSO^2 ; avec ces deux formules, la décomposition du sel de plomb par le chlorure de phosphore est



Il ne se forme pas de chlorure de sulfuryle, mais le produit, traité par l'eau, donne de l'acide sulfureux et du soufre; c'est donc la première réaction qui a lieu. Il est vrai que ce chlorure pourrait réagir sur le chlorosulfure de phosphore, de manière à donner



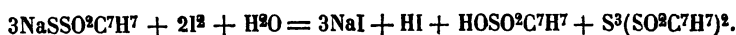
L'expérience directe pourrait trancher la question. L'auteur a cherché à la résoudre par l'étude d'acides hyposulfureux conjugués.

L'amylomercaptide de sodium agit facilement sur le chlorure de toluyl-sulfureux, en donnant un liquide oléagineux qui est sans doute l'éther amylique de l'acide toluylsulfithionique ou de l'acide toluylhyposulfureux $\text{C}^5\text{H}^{11}\text{SSO}^2\text{C}^7\text{H}^7$. Cet éther est d'une grande stabilité. En remplaçant le mercaptide par un sulfhydrate alcalin, la réaction s'établit également : $2\text{KSH} + \text{ClSO}^2\text{C}^7\text{H}^7 = \text{KCl} + \text{H}_2\text{S} + \text{KSSO}^2\text{C}^7\text{H}^7$. Le sel de potassium formé n'est pas très-soluble et peut facilement être purifié par cristallisation dans l'eau. Il forme de longs prismes rhomboïdaux renfermant H_2O . Le sel de sodium, obtenu de même, ressemble tout à fait au toluylsulfit de sodium $\text{NaOSOC}^7\text{H}^7 + 5\text{H}_2\text{O}$, mais sa composition $\text{NaSSO}^2\text{C}^7\text{H}^7$ n'est pas la même; il renferme $2\text{H}_2\text{O}$; le sel d'argent est en petites aiguilles blanches, renfermant H_2O , très-peu solubles.

Il est évident que dans ces sels il existe un atome de soufre, introduit dans le radical, et qui se rattache en même temps au métal. Aussi les sels les plus stables sont-ils ceux des métaux qui ont la plus grande affinité pour le soufre: ainsi le sel d'argent présente une stabilité remarquable, tandis que les sels alcalino terreux sont aisément décomposés.

L'acide toluylhyposulfureux, ou les acides préparés de même, présentent une grande analogie avec l'acide hyposulfureux. Tandis que ce dernier, mis en liberté, se dédouble en soufre et acide sulfureux, l'acide conjugué donne l'acide sulfureux conjugué, et le soufre donne naissance à des produits secondaires.

L'iode agit sur le toluylhyposulfite de sodium ; on pouvait s'attendre à avoir un analogue de l'acide tétrathionique, mais le composé que l'on obtient (petits cristaux précipitables par l'alcool) correspond plutôt à la formule $\text{S}^3\text{O}^4(\text{C}_7\text{H}_7)^2$; c'est un dérivé pentathionique, formé sans doute en vertu de l'équation



De nouvelles expériences sont nécessaires pour établir ce fait.

Les sels analogues aux toluylhyposulfites alcalins donnent, avec le sulfate de cuivre, un sel cuivreux blanc, cristallisable en aiguilles ; l'amylhyposulfite donne de grandes écailles d'un aspect gras. Ces composés cuivreux sont stables à l'air.

Le premier de ces sels a présenté de grandes difficultés à l'analyse ; il est sans doute mélangé de produits secondaires.

Le chlorure mercurique donne des combinaisons analogues peu solubles, et les sels de cadmium fournissent des sels cristallisables plus solubles.

L'auteur conclut de ces faits que la formule HSSO^2OH de l'acide hyposulfureux a pour elle une grande probabilité, mais que néanmoins l'expérience de M. Buchanan ne permet pas de la considérer comme hors de doute. Il fera connaître ultérieurement les résultats plus détaillés de ses recherches.

Sur la constitution des hyposulfites, par M. E.-A. LETTS (1).

D'après Rose, les hyposulfites renferment tous, et nécessairement, une molécule d'eau qui est de l'eau de constitution. Suivant Pape et d'autres chimistes, au contraire, presque tous ces sels peuvent être obtenus à l'état anhydre. L'auteur a repris cette question pour voir si en effet l'eau est indispensable à la constitution des hyposulfites. L'hyposulfite de sodium perd toute son eau par une dessiccation dans le vide sec ; le sel de baryum le perd totalement à 100° . L'hyposulfite de plomb, obtenu par double décomposition entre le sel de sodium et l'acétate de plomb, se dépose en cristaux *anhydres*, et ce fait montre clairement que l'eau ne fait pas partie constituante des hyposulfites.

L'hyposulfite de strontium retient encore une demi-molécule d'eau à 200° ; celui de magnésium, qui cristallise avec $6\text{H}_2\text{O}$, en perd la moitié à 100° , et si l'on cherche à en chasser le reste, on le décompose. Le sel de nickel, qui renferme également $6\text{H}_2\text{O}$, ne peut pas perdre même une molécule d'eau sans se décomposer. Il en est de même de l'hyposulfite de cobalt.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. III, p. 922 (1870), n° 17.

Sur la basicité de l'oxyde d'urane, de l'acide molybdique, de l'acide borique et de l'acide azoteux,

par **M. SCHULTZ-SELLACK** (1).

L'oxyde d'urane est, de tous les oxydes polyatomiques, le seul qui soit monobasique ; il est aux oxydes des autres métaux triatomiques ce que l'acide azoteux, parmi les acides, est à l'acide phosphoreux. M. Peligot avait retrouvé le même caractère pour l'oxyde d'antimoine, et M. Heintz pour l'oxyde de bismuth. Mais l'auteur a obtenu les sulfates cristallisés normaux de ces deux oxydes. L'oxyde d'urane ne reste donc comparable qu'aux acides molybdique, borique et azoteux.

Sulfate d'antimoine $\text{Sb}^3(\text{SO}_4)^3$. S'obtient en longues aiguilles soyeuses par l'évaporation d'une solution d'oxyde d'antimoine dans de l'acide sulfurique moyennement concentré. Ce sel est inaltérable à l'air sec et décomposable par l'eau. La calcination en sépare de l'anhydride sulfurique.

Sulfate de bismuth $\text{Bi}^3(\text{SO}_4)^3$. S'obtient en aiguilles comme le sulfate d'antimoine. Résiste énergiquement à l'action de la chaleur.

Sulfate normal d'urane $(\text{UO})^2\text{SO}_4$. On l'obtient en cristaux anhydres, d'un jaune de succin, non fluorescents. Une faible calcination ne le décompose pas. Il se dissout lentement, mais en abondance dans l'eau, et attire l'humidité de l'air.

Sulfate acide d'urane $\text{H}(\text{UO})\text{SO}_4$. Il se dépose à l'état cristallin par le refroidissement d'une solution chaude du sulfate précédent dans de l'acide sulfurique qui ne soit pas trop concentré ; on l'obtient en beaux cristaux fluorescents, d'un vert jaune, lorsqu'on fait évaporer lentement cette solution à 200°.

Sulfate acide anhydre d'urane $(\text{UO})^2\text{S}^2\text{O}_7$. Il se sépare après quelque temps, en petits cristaux jaunes, de la solution du sulfate dans l'acide sulfurique concentré dans lequel on a ajouté de l'anhydride sulfurique ; mais il se dépose en même temps du sel acide $\text{H}(\text{UO})\text{SO}_4$. Ce sel est très-avide d'eau. Il est constitué d'une manière analogue aux cristaux des chambres de plomb.

Sulfate molybdique $(\text{MoO})^2\text{SO}_4$. L'évaporation de la solution d'acide molybdique dans l'acide sulfurique moyennement concentré fournit ce sel en cristaux brillants incolores, déliquescents, se colorant en bleu à l'air (sous l'influence de la poussière). La chaleur le décompose facilement. La solution aqueuse de ce sel l'abandonne par l'évaporation en une masse cornée.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 12 (1871), n° 1.

L'auteur n'a pas pu obtenir le sulfate molybdique de M. Anderson, $\text{Mo}^2(\text{SO}^4)^3 \cdot 2\text{H}^2\text{O}$.

Sulfate borique $2\text{H}(\text{BoO})\text{SO}^4 + \text{SO}^3$. La solution sulfurique de l'acide borique laisse, par l'évaporation, une masse visqueuse ou bien dure comme le verre, dont la composition n'est pas constante. Si l'on ajoute de l'anhydride sulfurique, ou si l'on dissout l'acide borique dans l'acide sulfurique fumant, on obtient après quelque temps des cristaux feuilletés de la combinaison ci-dessus. Chauffée, elle fond et dégage de l'anhydride sulfurique, de sorte qu'on ne peut guère l'envisager comme du sulfate borique normal $\text{Bo}^2(\text{SO}^4)^3 + \text{H}^2\text{O}$.

**Combinaisons de l'anhydride sulfurique,
par M. C. SCHULTZ-SELLACK (1).**

Les sulfates acides anhydres sont généralement considérés aujourd'hui comme les sels d'un acide disulfurique. L'auteur a pu obtenir ceux d'argent et de baryum, présentant moins de stabilité que les sels alcalins, ainsi que d'autres sels du même genre, qu'il faut considérer comme résultant d'une addition de sulfate et d'anhydride sulfurique ; ce dernier joue, comme dans plusieurs autres combinaisons, le rôle de l'eau de cristallisation.

Acide disulfurique $\text{H}^2\text{S}^2\text{O}^7 = \text{H}^2\text{SO}^4 + \text{SO}^3$. On l'obtient, d'après Mari-gnac, par une série de cristallisations de l'acide sulfurique fumant ; il fond à 35° . On y arrive plus aisément en mélangeant de l'acide H^2SO^4 avec de l'anhydride liquide en léger excès, et faisant cristalliser ; en exposant les cristaux sur de l'acide sulfurique, l'anhydride en excès est enlevé par ce dernier. Les cristaux ne présentent pas la tension de vapeur de l'anhydride, ils ne sont pas altérés par un courant d'air sec. Mais lorsque ce composé est maintenu en fusion à la température ordinaire, ce qui se produit très-facilement, on peut constater une faible tension.

L'acide disulfurique est miscible à l'anhydride sulfureux liquide. L'acide sulfurique fumant dissout l'anhydride sulfureux, et lorsqu'on le distille ensuite, l'anhydride sulfurique retient de l'anhydride sulfureux. M. Jacquelin a décrit d'autres combinaisons d'acide et d'anhydride sulfuriques que l'auteur n'a pas pu reproduire.

Disulfate de potassium $\text{K}^2\text{S}^2\text{O}^7 = \text{K}^2\text{SO}^4 + \text{SO}^3$. Le sulfate de potassium peut absorber à chaud l'anhydride sulfurique. Ce sel peut être recristallisé dans l'eau et fond à 210° , d'après M. Jacquelin ; l'auteur

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 109 (1871), n° 2.

n'a pas pu confirmer ce fait, et la température de 210° est le point de fusion du sulfate acide KHSO^4 ; le disulfate fond au delà de 300° .

Disulfate acide $\text{KHS}^2\text{O}^7 = \text{KHSO}^4 + \text{SO}^3$. Obtenu par dissolution du précédent dans l'acide fumant. Il cristallise en prismes transparents, fusibles à 168° ; il ne fume pas à l'air.

Disulfate d'argent $\text{Ag}^2\text{S}^2\text{O}^7$. Se sépare en cristaux incolores de la solution du sulfate d'argent dans l'acide fumant. Ces cristaux attirent l'humidité et deviennent opaques.

Disulfate de baryum $\text{BaS}^2\text{O}^7 = \text{BaSO}^4 + \text{SO}^3$. L'acide sulfurique fumant dissout abondamment le sulfate de baryum, et si l'on chauffe à 150° il se sépare des cristaux grenus brillants, ne se redissolvant pas par le refroidissement. Ces cristaux, qui constituent le disulfate, sont infusibles et ne se décomposent qu'au rouge naissant.

Sulfate arsénieux et anhydride sulfurique $\text{As}^2(\text{SO}^4)^3 + \text{SO}^3$. Fines aiguilles brillantes, décomposables par l'eau, se séparant de la solution d'anhydride arsénieux dans l'acide sulfurique fumant.

La solution sulfurique d'acide arsénique, étant évaporée, laisse de l'anhydride arsénique à l'état d'une poudre amorphe très-divisée.

Sulfate antimonieux et anhydride sulfurique $\text{Sb}^2(\text{SO}^4)^3 + \text{SO}^3$. Petits cristaux grenus et brillants, obtenus comme les précédents.

L'anhydride sulfurique n'agit pas à froid sur les sulfites; à 100° il chasse l'anhydride sulfureux; mais il ne se forme pas d'hyposulfate.

Combinaisons des sels halogènes et des azotates avec l'anhydride sulfurique. Les chlorures alcalins absorbent plus d'anhydride sulfurique que ne le pensait H. Rose. Ils se transforment d'abord en une bouillie, puis en une masse cristalline grenue renfermant à peu près $\text{NaCl}(\text{SO}^3)^4$ et $\text{KCl}(\text{SO}^3)^3$. Le chlorure d'argent donne de même $\text{AgCl}(\text{SO}^3)^4$, mais il y a décomposition partielle et formation de sulfate, de chlore et de SO^2 ; cette combinaison ne noircit pas à la lumière. Le chlorure de baryum donne à peu près $\text{BaCl}^2(\text{SO}^3)^2$. Chauffés, ces composés laissent du sulfate en perdant SO^3 , SO^2 et Cl.

Les fluorures absorbent également SO^3 , ainsi que les bromures et les iodures, mais ceux-ci en perdant du brome et de l'iode. Le cyanure de mercure l'absorbe aussi, mais en se décomposant en partie. L'azotite de potassium paraît donner d'abord une combinaison KAzOSO^4 , analogue aux cristaux des chambres de plomb; mais il absorbe ensuite plus d'anhydride. On obtient plus facilement le composé KAzOSO^4 par l'action de SO^2 liquide sur le salpêtre, en se mettant à l'abri de l'eau. La réaction est achevée après quelques jours. Ce composé est détruit par l'eau, mais non par un excès de SO^2 .

L'azotate de potasse absorbe beaucoup d'anhydride sulfurique.

Combinaisons de SO^3 avec Se, Te et I. Le sélénium et le tellure se dissolvent, comme on sait, dans l'acide sulfurique fumant.

La solution du sélénium, d'abord vert foncé, devient à la longue jaune, en tubes scellés. La solution rose du tellure devient peu à peu brune, et une grande partie de tellure passe à l'état d'anhydride tellureux.

Le sélénium absorbe SO^3 en donnant finalement une poudre grenue, jaune. A froid, il ne se forme que peu d'anhydride sélénieux; mais la combinaison est lente. A 100° , elle est plus rapide; mais il se forme en même temps des quantités notables d'anhydrides sélénieux et sulfureux.

La combinaison du sélénium renferme SeSO^3 ; chauffée doucement, elle se scinde en sélénium et anhydride sulfurique. L'eau en sépare le sélénium.

Le soufre, au contact de SO^3 , devient d'abord bleu, puis brun, et se transforme peu à peu, à 0° , en anhydride sulfureux.

L'iode se dissout dans l'acide sulfurique fumant. Au contact de l'anhydride, l'iode forme d'abord une bouillie qui, par une action plus avancée, se prend en cristaux feuilletés, ayant à peu près pour composition I^2SO^3 . Il y a en même temps une oxydation partielle de l'iode.

Sur l'isomorphisme du nitrate de soude et du spath calcaire,
par M. Loth. **MAYER** (1).

Le nitrate de soude possède la même forme que le carbonate de chaux; comme le volume moléculaire de ces combinaisons NaAzO^3 et CaCO^3 est également le même, dans la notation atomique, on peut les regarder comme réellement isomorphes. L'expérience suivante met cet isomorphisme en évidence. On suspend un cristal de spath dans une solution de nitrate de soude, et on le voit grandir comme un cristal d'alun ordinaire grandit dans une solution d'alun de chrome; la symétrie des faces n'est nullement altérée par cette supposition.

Dans une note postérieure, M. G. Rose rappelle que cette expérience a été réalisée il y a longtemps par de Sénarmont, puis par Mitscherlich, qui employait un cristal de dolomie, dont les angles se rapprochent encore plus de ceux du nitrate de soude. De même l'aragonite est isomorphe avec le nitrate de potasse, et M. G. Rose a pu observer l'accroissement d'un cristal d'aragonite dans une solution de salpêtre. Au

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 53 (1871; n° 1).

reste, le salpêtre peut aussi cristalliser dans la même forme que le spath, ainsi que l'a montré Frankenheim en 1837; le salpêtre est donc isodimorphe avec le carbonate de chaux.

Sur l'amalgame d'aluminium, par M. Alf. COSSA (1).

L'aluminium précipite plus rapidement le mercure d'une solution alcoolique de sublimé que d'une solution aqueuse. Il réduit de même l'iodomercurate de potassium. L'action sur le sublimé en vapeur est si énergique, qu'une partie de l'aluminium est fondue. Le chlorure d'argent fondu est également réduit avec une grande élévation de température.

L'amalgame d'aluminium se forme directement par l'aluminium et le mercure tenant un peu de sodium en dissolution. Le mieux est de chauffer les deux métaux dans un gaz inerte. On place des feuilles d'aluminium dans un tube, qu'on étrangle ensuite pour empêcher l'aluminium de surnager le mercure qu'on ajoute après, puis on chauffe en dirigeant un courant d'acide carbonique dans le tube. Cet amalgame s'oxyde à l'air et décompose l'eau plus rapidement que l'amalgame de sodium. Lorsqu'on verse quelques gouttes d'eau sur cet amalgame avec grand excès de mercure, il se produit des excroissances d'hydrate d'alumine rappelant par leur forme les serpents de Pharaon. Cet hydrate est soluble dans les acides et dans les alcalis. Si l'amalgame est très-pauvre en aluminium, l'hydrate, qui se forme lentement, est en lamelles irisées, d'apparence cristalline.

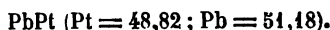
**Sur un alliage de plomb et de platine,
par M. A. BAUER (2).**

M. Deville a fait connaître un alliage de plomb et de platine, et la facilité avec laquelle le plomb s'y oxyde. L'auteur a observé le même fait sur un alliage de plomb (3 p.) et de platine (1 p.), tellement cassant, qu'on pouvait aisément le broyer dans un mortier. Après quelques semaines d'exposition dans une atmosphère humide renfermant de l'acide carbonique, de l'air et des vapeurs acétiques, le produit fut lavé à l'acide acétique faible, puis à l'eau; la poudre brune primitive était remplacée par une poudre cristalline, d'un gris d'acier, mélangée d'une poudre amorphe qui n'est autre que du platine et qui fut

(1) *Nuovo cemento* (2), t. III, p. 258. — *Zeitschrift für Chemie*, t. VI, p. 444 (1870), n° 14.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. III, p. 836 (1870), n° 15.

séparée par lavage. La poudre cristalline fut soumise à l'analyse; on trouva très-exactement les rapports atomiques



Les acides minéraux attaquent facilement cet alliage. Chauffé, il fond facilement et fournit une masse métallique cristalline et très-cassante. Sa densité est égale à 15,77; la moyenne arithmétique serait 16,150.

Sur le chloroplatinate de glucinium, par M. J. THOMSEN (1).

M. H. Topsøe a étudié les chloroplatinates de la série magnésienne, et a obtenu des sels à 6 et à 12 mol. d'eau, dérivant de rhomboédres de 127° et de $113^\circ, 30'$. L'auteur a préparé le chloroplatinate de glucinium pour voir s'il appartenait à la même série. Ce sel est très-soluble dans l'eau, mais il cristallise facilement de ses solutions concentrées; ce sont des prismes quadratiques courts ou des tables hexagonales, avec des angles de 90 et 135° . Il renferme $\text{PtCl}_4, \text{GlCl}_2 + 9\text{H}_2\text{O}$ et correspond non à la série magnésienne, mais au chloroplatinate de calcium, qui renferme également, d'après M. Topsøe, $9\text{H}_2\text{O}$, mais qui cristallise difficilement. Le chloroplatinate de glucinium retient $4\text{H}_2\text{O}$ vers 200° , et correspond alors à celui de baryum $\text{PtCl}_4, \text{BaCl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$. D'après cela, le glucinium se rapprocherait plus du calcium et du baryum que du magnésium.

**Sur les peroxydes obtenus par électrolyse,
par M. W. WERNICKE (2).**

On sait que, dans l'électrolyse d'un grand nombre de solutions métalliques il ne se dégage pas d'oxygène au pôle positif, par suite de la formation de peroxydes; cela a lieu notamment avec les solutions d'argent, de plomb, de manganèse, de nickel, de cobalt et de palladium. Le peroxyde d'argent seul, parmi ces peroxydes, a été analysé. L'auteur a cherché à combler cette lacune.

Dans ses expériences, le courant était produit par deux éléments de Daniell; le pôle positif était formé d'une lame de platine, le pôle négatif de deux lames plus petites, disposées parallèlement à la première et vis-à-vis de chacune de ses deux faces; de cette manière le pôle positif se recouvre entièrement d'une couche d'égale épaisseur.

Plomb. Une solution alcaline de tartrate double de plomb et de soude fournit ainsi un dépôt brillant, d'un noir bleuâtre, qui, desséché sur

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. III, p. 827 (1870), n° 15.

(2) *Poggendorff's Annalen*, t. CXLII, p. 109 (1870), n° 9.

l'acide sulfurique, renferme $\text{PbO}^2.\text{H}^2\text{O}$; sa densité est égale à 6,267. Le dépôt obtenu après 36 heures avec une solution de 1 partie d'azotate de plomb dans 8 parties d'eau est anhydre ; sa densité est 9,045 ; avec une solution plus étendue et en examinant la couche après quelques heures, on trouve qu'elle est formée de peroxyde plus ou moins hydraté et plus ou moins dense, suivant la durée de l'action. Le corps déposé au commencement de l'action est de l'hydrate, et l'auteur admet que l'acide, en se portant au pôle positif, agit comme déshydratant. Si l'on emploie un fragment d'oxyde de plomb anhydre comme électrode positive dans l'électrolyse de l'eau rendue conductrice par de la soude, il se transforme en hydrate de peroxyde, c'est-à-dire qu'il a absorbé les éléments du peroxyde d'hydrogène.

Si l'on emploie des courants énergiques, il se dépose de l'oxyde de plomb et il se dégage de l'oxygène.

Manganèse. Les sels manganoux donnent de même du peroxyde de manganèse hydraté, mais le courant doit être plus faible que pour les sels de plomb ; il faut en outre ne pas prolonger le passage du courant, à cause de l'action des acides qui s'accumulent au pôle positif. En opérant sur l'acétate et sur l'azotate manganoux, l'auteur a obtenu l'hydrate $\text{MnO}^2.\text{H}^2\text{O}$.

Bismuth. Le sous-nitrate de bismuth se dissout un peu dans les alcalis, en présence d'acide tartrique. Si l'on soumet une semblable solution à un courant faible, on obtient un hydrate de peroxyde $\text{BiO}^2.\text{H}^2\text{O}$, de 5,571 de densité.

Cobalt. La solution employée par l'auteur est une solution de crème de tartre et d'un sel de cobalt dans l'eau, avec addition de soude ; le produit obtenu renferme $\text{Co}^2\text{O}^3.2\text{H}^2\text{O}$; sa densité est 2,483. Pour le *nickel*, le résultat est le même.

Ces phénomènes d'électrolyse sont toujours accompagnés, au premier moment, de la production d'anneaux de Newton, qui se dessinent avec beaucoup d'éclat, surtout dans l'emploi des sels de cobalt ; quand la couche augmente, ces anneaux disparaissent.

Tous ces peroxydes ne se forment que sous l'influence des courants faibles ; avec des courants énergiques, on obtient des produits moins oxydés et de l'oxygène se dégage.

Sur l'azotate d'urane hydraté,
par **M. C. SCHULTZ-SELLACK** (1).

L'azotate d'urane cristallisé renferme $\text{UrOAzO}^3 + 3\text{H}^2\text{O}$; par l'évapo-

(1) *Zeitschrift für Chemie*, t. VI, p. 646 (1870), n° 21.

ration de sa solution dans un grand excès d'acide, l'auteur a obtenu des aiguilles fluorescentes ne renfermant que $1 \frac{1}{2}$ H₂O. Ces nouveaux cristaux ne s'effleurissent pas dans le vide, mais absorbent de l'eau à l'air, en se réduisant en poudre. Ils ne fondent qu'à 120°, tandis que le premier fond déjà à 59°. Le sel à $1 \frac{1}{2}$ H₂O doit être le même que celui à 3H₂O effleuré dans le vide (Peligot).

Le nitrate manganéux recristallisé en présence d'un grand excès d'acide, donne également des cristaux qui ne renferment plus que la moitié de l'eau primitive.

Sur les combinaisons d'anhydride carbonique, d'ammoniaque et d'eau, par M. Ed. DIVERS (1).

Nous ne pouvons que consigner les faits principaux contenus dans ce mémoire d'une grande étendue.

Carbonate d'ammonium normal. On fait digérer du carbonate ammoniac du commerce, à une température qui ne dépasse pas 12°, avec de l'ammoniaque concentrée, et l'on obtient une farine cristalline qu'il faut sécher rapidement et autant que possible à l'abri de l'air. Si la digestion a lieu à 20-25°, le carbonate se dissout dans l'ammoniaque et s'en sépare par le refroidissement en un magma transparent, se transformant bientôt en petits prismes très-distincts.

On sature l'ammoniaque avec une solution de carbonate ammoniac du commerce.

On dissout le sel du commerce dans l'ammoniaque étendue et chaude, dans des vases fermés, et on laisse refroidir. S'il y a beaucoup d'ammoniaque en excès, on n'obtient pas de cristaux; s'il n'y en a qu'un léger excès, on obtient le sel décrit plus bas; si au contraire il n'y a que la quantité d'ammoniaque nécessaire, on obtient des cristaux volumineux.

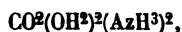
En ajoutant de l'alcool faible à du carbonate commercial dissous dans l'ammoniaque, on obtient de longs prismes aplatis, mais il ne faut pas ajouter assez d'alcool pour produire un précipité permanent.

On obtient encore le carbonate normal en dissolvant le carbonate dans de l'eau à 30-35° ou dans de l'ammoniaque concentrée froide. Enfin, si l'on sature de l'eau tiède avec du carbonate du commerce, dans un vase clos, et qu'on abandonne la solution au froid, il se sépare des cristaux; on dissout encore du carbonate dans les eaux mères, à chaud, et on laisse refroidir de nouveau, en répétant cette opération

(1) *Journal of the Chemical Society*, t. VIII, p. Juin à Août 1870. — En extrait dans *Zeitschrift für Chemie*, t. VI, p. 545 (1870), n° 18.

plusieurs fois. Finalement, les eaux mères exposées dans un endroit froid laissent déposer le carbonate normal en cristaux prismatiques volumineux.

Le carbonate obtenu dans ces diverses conditions renferme



mais l'analyse y indique cependant toujours une trop faible quantité d'ammoniaque.

Le sel normal perd de l'ammoniaque à l'air et se transforme en sel acide. A 58°, il se décompose en eau, anhydride carbonique et ammoniaque, qui se recombinent dans le récipient si l'on opère dans un appareil distillatoire terminé par un tube plongeant dans du mercure. Le sel normal se dissout à peu près dans son poids d'eau à 15°, donnant une solution de consistance un peu huileuse, sentant l'ammoniaque, et cristallisant lorsqu'on l'expose au froid; mais le sel qui cristallise est un mélange de carbonates. Si l'on chauffe cette solution, elle commence à mousser à 70-75° et entre en pleine ébullition à 75-80°, en donnant des vapeurs qui se condensent en une masse compacte. La solution bouillie pendant quelque temps est seulement devenue plus faible, mais ses propriétés sont les mêmes. Une solution de ce sel, saturée à chaud dans un vase clos, présente à un haut degré le phénomène de la sursaturation quand on le laisse refroidir.

Le carbonate normal est insoluble dans l'alcool, qui le dédouble néanmoins en carbonate acide et ammoniaque libre.

L'ammoniaque n'en dissout que peu à une basse température, beaucoup plus à la température ordinaire. Si l'on fait digérer ses cristaux à 20-25° avec de l'ammoniaque saturée à une basse température, ils se dissolvent en grande quantité et se transforment en carbamate qui se sépare par le refroidissement en cristaux ou en une masse cristalline.

Carbonate d'ammonium semi-acide. L'auteur indique, outre les méthodes décrites par Rose et par M. Deville, deux nouveaux modes de préparation de ce sel. L'un d'eux est le même que le dernier indiqué pour la préparation du carbonate neutre. On fait cristalliser une solution concentrée du sel commercial, saturant de nouveau les eaux mères et les faisant recristalliser, répétant cette opération jusqu'à ce que la cristallisation soit formée de lamelles ténues isolées. Les cristaux qui se déposent en premier lieu sont du carbonate acide.

L'autre mode de préparation de l'auteur consiste à distiller le carbonate ammoniaco-magnésien : il distille un produit liquide qui laisse

déposer des cristaux du sel semi-acide, et il se forme un sublimé dont la partie la plus éloignée de la source de chaleur est également formée de ce sel.

Le carbonate semi-acide forme des tables hexagonales allongées qui, en s'accroissant dans les eaux mères, finissent par former des prismes aplatis, modifiés par les faces d'un octaèdre rhomboïdal. Ce sel renferme $(\text{CO}_2)_3(\text{OH})^4(\text{AzH}^3)^4$, et non $(\text{CO}_2)_3(\text{OH})^5(\text{AzH}^3)^4$, comme l'admettent Rose et M. Deville.

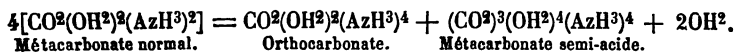
A l'air, il se transforme, comme le sel neutre, en sel acide. Chauffé, il fond et se décompose. Il se dissout dans un peu plus de 5 p. d'eau à 15°; si l'on emploie une plus petite quantité d'eau, celle-ci décompose l'excès du sel en laissant du sel acide. Une solution saturée à 20° dégage de l'acide carbonique et mousse par une faible élévation de température. La solution saturée dépose, par le refroidissement, des cristaux du sel acide. L'alcool le décompose de même. Ce sel, comme le précédent, paraît à la longue attaquer le verre, dont la surface devient mate; mais les cristaux seuls, et non la solution, produisent cet effet.

Carbonate acide $\text{CO}_2.\text{OH}^2.\text{AzH}^3$. La préparation de ce sel est connue, et on a vu par ce qui précède dans quelles conditions il se forme. Chauffé à 62° il se sublime en aiguilles. Sa saveur est fraîche et salée; à l'état sec il ne sent pas l'ammoniaque. Les analyses de ce sel ont conduit l'auteur au même résultat que ses prédécesseurs. Chauffé à 49° il fournit d'abord quelques gouttes d'un liquide distillé, qui cristallise peu à peu en aiguilles; mais le reste ne subit pas de modification. Vers 60° il se décompose lentement en eau, anhydride carbonique et ammoniaque qui se recombinaient dans les parties froides de l'appareil. Si la température dépasse notablement 60°, le sel devient humide et le col de la cornue se remplit d'une masse solide, humide, ne possédant plus la composition du sel acide; en même temps, il se dégage de l'acide carbonique.

Le sel acide se dissout dans 8 p. environ d'eau à 15°; cette solution perd au premier moment de l'acide carbonique et mousse lorsqu'on la chauffe doucement. L'alcool n'agit que faiblement sur ce sel. Digéré avec une solution concentrée d'ammoniaque, le sel acide se transforme en carbamate.

L'auteur conclut finalement de ses recherches sur les carbonates d'ammonium que l'acide carbonique est tétrabasique, et qu'il existe un *orthocarbonate* $\text{CO}_4(\text{AzH}^4)^4$. Celui-ci serait contenu dans la solution obtenue en traitant le sel normal ou le sel du commerce par l'alcool.

Il admet que dans ces conditions le sel normal, qu'il nomme *métacarbonate*, se décompose suivant l'équation



Carbamate d'ammonium. Ce sel, dont on a indiqué plusieurs modes de préparation, peut s'obtenir en faisant passer à la fois du gaz carbonique et du gaz ammoniac dans une solution concentrée d'ammoniaque. Il se forme aussi, comme on l'a vu, lorsqu'on traite à 20-25° le carbonate du commerce ou un carbonate ammonique quelconque par de l'ammoniaque très-concentrée; ou encore lorsqu'on chauffe lentement de 50 à 80° un mélange de carbonate du commerce avec du carbonate potassique sec ou du chlorure de calcium; il se dépose, dans ce cas, dans le col de la cornue à l'état d'une masse cristalline diaphane. Enfin il se forme aussi lorsqu'on distille seul, ou avec de l'alcool, le carbonate neutre ou celui du commerce. Exposé à l'air, le carbamate d'ammonium répand d'abord l'odeur de l'ammoniaque, mais celle-ci cesse bientôt de se manifester, puis il attire l'humidité et se transforme en carbonate acide. Le carbamate se dissout dans environ 1 1/2 p. d'eau, avec abaissement de température, et il se transforme alors en carbonate. Il se dissout dans un peu plus de 2 p. d'ammoniaque concentrée, et il cristallise dans cette solution en cristaux assez volumineux lorsqu'on les refroidit à 0°; les cristaux qui se déposent par un repos prolongé sont du carbonate normal.

Carbonate ammonique du commerce. L'auteur a soumis à l'analyse un grand nombre de carbonates de diverses provenances et de qualités variables, et leur a toujours trouvé la même composition. Celle-ci correspond mieux à la formule $(\text{CO}^2)^2\text{OH}^2(\text{AzH}^3)^3$ qu'à celle admise généralement $(\text{CO}^2)^3(\text{OH})^2(\text{AzH}^3)^4$.

Sur les combinaisons halogènes du bore,

par M. G. GUSTAVSON (1).

On obtient facilement du chlorure de bore en chauffant pendant plusieurs jours à 150° de l'anhydride borique avec le double de son poids de PCl_5 . Avant d'ouvrir le tube, on le refroidit, puis on le chauffe au bain-marie. En chauffant finalement à feu nu, on observe encore la production de quantités notables de chlorure de bore. Le résidu du tube est insoluble dans l'eau; c'est sans doute la combinaison d'anhydrides borique et phosphorique décrite par M. Vogel (2) et que dédou-

(1) *Zeitschrift für Chemie*, t. VI, p. 521 (1870), n° 17.

(2) *Bulletin de la Société chimique*, t. XIII, p. 423.

blent les alcalis bouillants. Cette expérience montre qu'il se forme un oxychlorure de bore qui ne fournit du chlorure qu'au-dessus de 100°. Cette combinaison se produit aussi lorsqu'on chauffe directement de l'anhydride borique avec du chlorure de bore. C'est une masse blanche, gélatineuse, qui à 100° abandonne la moitié de son chlorure, le reste ne se dégageant qu'à une température supérieure en laissant de l'anhydride borique.

La formation du chlorure de bore a lieu d'après l'équation :



Le trichlorure de phosphore et les iodures de phosphore n'agissent pas sur l'anhydride borique, même à 200° ; le chlorobromure PCl^3Br^1 donne du chlorure de bore et du brome libre, mais pas de bromure de bore. Le chlorure de bore ne donne pas de cyanure par l'action de $\text{KC}y$ ou de $\text{Ag}Cy$.

Du chlorure de bore fut chauffé à 150° avec de l'amalgame de sodium oxydé en partie par l'exposition à l'air ; l'amalgame se recouvrit de bore en même temps qu'il se dégagea de l'hydrogène à l'ouverture du tube, mais il ne s'était pas formé d'hydrure de bore.

Le chlorure de bore peut être distillé sans altération sur du sodium ; ce métal ne met un peu de bore en liberté qu'à 150°.

Le chlorure de bore agit facilement sur les composés hydroxylés ou amidés. En traitant un mélange d'acide et d'anhydride acétiques par du chlorure de bore, on obtient une combinaison cristallisée se dédoublant par l'eau en acides borique et acétique ; il se forme en même temps du chlorure d'acétyle et de l'acide chlorhydrique.

Le mélange brut d'éthylamines fournit avec le chlorure de bore une combinaison fusible et sublimable sans décomposition. Chauffée à 250°, elle se décompose en donnant, entre autres produits, du chlorure d'éthyle et de l'azoture de bore.

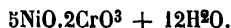
Sur l'hydrate de nickel, par M. H. TEICHMANN (1).

Pour obtenir l'hydrate de nickel pur, exempt d'alcali et d'acide, l'auteur se fonde sur sa plus faible solubilité dans l'ammoniaque en présence de sels ammoniacaux, que dans l'ammoniaque pure. On précipite à froid un sel de nickel par de la soude exempte de carbonate, on lave le précipité à l'eau froide, puis à l'ammoniaque, qui dissout facilement le sel de nickel accompagnant encore le précipité, enfin à l'eau bouillante.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLVI, p. 17. Octobre 1870.

Sur le chromate de nickel et le chromate de nickel ammoniacal,
par **M. E.-A. SCHMIDT** (1).

Le chromate de nickel a été étudié récemment par M. Freese (2). Le sel $3\text{NiO} \cdot \text{CrO}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$ s'obtient lorsqu'on précipite 2 molécules de sulfate de nickel par 1 molécule de chromate neutre de potasse. Si l'on intervertit ces proportions, le sel obtenu renferme



Si l'on prend 4 molécules de chromate de potasse pour 1 de sulfate de nickel, on obtient le chromate $2\text{NiO} \cdot \text{CrO}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$.

Pour obtenir le chromate de nickel ammoniacal signalé par MM. Malaguti et Sarzeau, l'auteur fait passer un courant de gaz ammoniac dans une bouillie de chromate de nickel basique et d'ammoniaque liquide jusqu'à ce que la couleur brune ait disparu; le sel ammoniacal se sépare alors à l'état d'une poudre cristalline jaune verdâtre. La solution renferme une autre portion de ce sel qui cristallise lorsqu'on en ajoute un fragment dans la solution concentrée. On obtient le même sel en cristaux plus volumineux lorsqu'on recouvre d'une couche d'alcool la solution ammoniacale de chromate basique de nickel. Ce chromate ammoniacal renferme, d'après MM. Malaguti et Sarzeau,



d'après l'auteur, il est anhydre.

Sur le chromate de chrome, par M. O. POPP (3).

Lorsqu'on ajoute du bichromate de potasse à une solution d'hypo-sulfite de soude, il se sépare un précipité brun qui est du chromate de chrome hydraté; la séparation se fait lentement à froid, rapidement à l'ébullition. Dans le premier cas, le chromate a pour composition $\text{Cr}^2\text{O}^3 \cdot \text{CrO}_3$; dans le second, il renferme $2\text{Cr}^2\text{O}^3 \cdot \text{CrO}_3$. Séché, ce dernier sel forme une poudre volumineuse, d'un jaune-brun foncé, soluble dans les acides chlorhydrique et sulfurique étendus, insoluble dans l'acide acétique. Les solutions donnent avec l'ammoniaque un précipité d'oxyde de chrome, tandis qu'il reste du chromate d'ammoniaque en dissolution. Avec HCl concentré, il se produit un dégagement de chlore. Par la calcination, ce sel dégage de l'oxygène en produisant un phénomène d'incandescence. Le précipité obtenu à froid renferme

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLVI, p. 19. Octobre 1870.

(2) *Bulletin de la Société chimique*, t. XIII, p. 332.

(3) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLVI, p. 90. Octobre 1870.

$\text{Cr}^2\text{O}^3.\text{CrO}^3$, mais il perd la moitié de son acide chromique par les lavages, et c'est toujours le chromate $2\text{Cr}^2\text{O}^3.\text{CrO}^3$ qui reste, retenant d'une manière constante 9 molécules d'eau.

Sur un phosphate double de cuivre et de sodium,
par **M. J. WEINECK** (1).

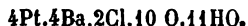
Lorsqu'on précipite incomplètement du sulfate de cuivre par du phosphate de soude, on obtient le phosphate tricuvrique, comme l'a fait voir M. Rammelsberg, tandis que le même chimiste a obtenu, en ajoutant 3 équivalents de sulfate de cuivre à 2 équivalents de phosphate de soude bouillant, un phosphate auquel il a assigné la formule $2[(\text{CuO})^2\text{PO}^5] + \text{CuOPO}^5 + 3\text{HO}$. D'après l'auteur, ce sel renferme du sodium. Sa composition en équivalents est sensiblement représentée par les rapports $4\text{PO}^5.9\text{CuO}.2\text{NaO}$, mais il est probable que ce sel constitue un mélange. L'auteur pense en outre que les autres phosphates de cuivre signalés par M. Rammelsberg, ainsi que d'autres phosphates métalliques obtenus dans les mêmes conditions, renferment également de la soude et doivent être soumis à un nouvel examen.

Sur l'action de la chaux et de la baryte sur le chlorure
platinique, par M. E. JOHANNSEN (2).

Döbereiner et Weiss ont assigné au sel de Herschell la formule $2(\text{CaO}, 3\text{PtO}^2 + 12\text{HO}) + 3\text{CaCl}$. L'auteur a repris l'étude de ce sel. Avec un excès d'eau de chaux il a obtenu un sel presque blanc, de composition constante, présentant les rapports (en équivalents)



De même, si l'on expose au soleil un mélange de chlorure platinique et d'eau de baryte en excès, on obtient un composé jaune et une liqueur parfaitement incolore; si la séparation de ce sel a lieu à la lumière diffuse, elle se fait beaucoup plus lentement, et la majeure partie du sel se dépose sur les parois du vase en cristaux mamelonnés durs. La composition de ce sel est exprimée par les rapports



Si la baryte est en quantité suffisante pour précipiter tout le platine, le sel qui se dépose est plus foncé et renferme $5\text{Pt}.5\text{Ba}.3\text{Cl}.12\text{O}.13\text{HO}$.

Lorsqu'on emploie la chaleur au lieu du soleil, on obtient, avec la

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLVI, p. 57. Octobre 1870.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLV, p. 204. Août 1870.

CHIMIE MINÉRALE.

chaux ou la baryte en excès, les mêmes sels; mais si la quantité de chlorure de platine est plus grande, le précipité est plus foncé et plus riche en platine et en chlore.

Il est difficile de décider si, dans ces composés, le chlore est uni au platine ou au calcium. Lorsqu'on les traite par un courant d'acide carbonique, ils deviennent plus foncés et une partie se dissout. Pour la même quantité de platine, le précipité renferme alors beaucoup moins de calcium (ou de baryum) et de chlore, mais c'est la teneur du premier qui diminue dans la plus forte proportion.

Sur quelques sulfosels nouveaux, par M. R. SCHNEIDER (1).

SUITE (2).

Sulfopalladate de sodium et bisulfure de palladium. Lorsqu'on fond 1 p. de chloropalladate d'ammonium avec 12 p. de soude et 12 p. de soufre, au rouge clair, on obtient un produit brun, soluble dans l'eau (avec un faible résidu cristallin métallique). La solution donne avec l'acide chlorhydrique un précipité brun clair qui est du bisulfure de palladium.

Ce bisulfure est un sulfure acide, et l'on obtient son sel de sodium en opérant la même fusion avec seulement 6 p. de soude et 6 p. de soufre; le produit solidifié est rempli de fines aiguilles brunes. On pulvérise ce produit et on le traite par l'alcool absolu, qui dissout le polysulfure de sodium et laisse le sulfate et le sulfopalladate de sodium que l'auteur n'a pas pu séparer. Il renferme, déduction faite du sulfate, $\text{Na}^2\text{PdS}^3(3)$, formule qui est vérifiée par la composition du *sulfopalladate d'argent* Ag^2PdS^3 , obtenu en introduisant le produit fondu et pulvérisé, lavé à l'alcool absolu, dans une solution alcoolique d'azotate d'argent; il se transforme ainsi en une poudre cristalline d'un brun noir, qu'on fait digérer finalement avec une solution aqueuse étendue d'azotate d'argent.

Le *bisulfure de palladium*, qui entre dans la constitution de ces composés, s'obtient en épuisant par l'alcool le produit de l'action de 12 p. de soude et 12 p. de soufre sur 1 p. de monosulfure de palladium, et ajoutant ce produit lavé à de l'acide chlorhydrique étendu. Il se dé-

(1) *Poggendorff's Annalen*, t. CXXI, p. 519 (1870), n° 12.

(2) *Voyez Bulletin de la Société chimique*, t. XII, p. 246 et t. XIV, p. 205.

(3) Pour analyser ce composé, l'auteur l'a traité par du salpêtre au creuset d'argent; le produit repris par l'eau fournit le poids d'acide sulfurique par précipitation à l'état de sulfate de baryum, et le résidu, insoluble dans l'eau, a une composition constante correspondant à la formule Pd^2O^6 , que l'auteur croit pouvoir représenter par $4\text{PdO}.\text{PdO}^3$.

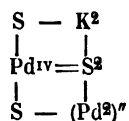
pose à l'état d'un précipité volumineux qui, après dessiccation, forme une poudre cristalline brun-noir, inaltérable à l'air. Calciné, il se transforme en monosulfure qui, lui-même, peut perdre une partie de son soufre. L'acide azotique ne paraît l'attaquer qu'en oxydant une partie de son soufre ; l'eau régale le dissout rapidement.

Sulfopalladite de potassium et sous-sulfure de palladium. Si dans l'opération précédente on remplace la soude par la potasse, le résultat est différent et on obtient un composé insoluble dans l'eau, dérivant du sous-sulfure Pd^2S ; il se forme bien une petite quantité de sulfopalladate soluble dans l'eau, mais la majeure partie du produit reste à l'état de petits cristaux hexagonaux, brillants, d'un bleu violet, et d'un gris d'acier après dessiccation. L'analyse de ce composé conduit aux rapports $\text{Pd}^3\text{S}^4\text{K}^2$, qu'on peut représenter par la formule $\text{K}^2\text{S}, \text{Pd}^2\text{S}, \text{PdS}^2$.

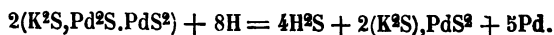
La quantité de bisulfure de palladium contenue dans cette combinaison peut être diminuée : si l'on chauffe 1 p. de chloropalladate d'ammonium avec 6 p. de potasse (ou de soude), 6 p. de soufre et 3 p. de sel ammoniac, pendant vingt minutes au rouge vif, on obtient un produit qui donne avec l'eau une solution jaune, exempte de sulfopalladate, et il reste un culot cassant gris, quelquefois boursoufflé, qui a pour composition Pd^2S .

Le sous-sulfure de palladium est inattaquable par les acides ; l'eau régale même ne l'attaque que difficilement. Chauffé à une haute température, il perd du soufre et redevient ductile, mais on ne peut pas lui enlever tout le soufre. La réduction par l'hydrogène n'est que très-lente au rouge.

Le sulfopalladite de potassium, que l'auteur représente par la formule



avec le groupe diatomique $(\text{Pd}^2)^n$, forme des lamelles hexagonales d'une grande ténuité, à éclat métallique. La chaleur ne l'altère pas ; l'hydrogène au rouge le décompose d'après l'équation :



Le produit réduit, dissous dans l'eau, renferme en effet le palladium et le potassium dissous dans le rapport $2(\text{K}^2\text{S}), \text{PdS}^2$.

Traité par l'acide chlorhydrique, le sulfopalladite perd rapidement sa couleur bleue et devient gris, en perdant tout son potassium ; mais

ce qui est remarquable c'est qu'il ne se dégage ni hydrogène ni hydrogène sulfuré, et la solution ne renferme que du chlorure de potassium. L'auteur n'a pas encore approfondi cette singulière réaction.

Sur un nouveau chlorure de platine, par M. Sidney NORTON (1).

Lorsqu'on ajoute du nitrate d'argent (2AgAzO_3) à du chlorure de platine (PtCl_4), on obtient, d'après Commaille, du chloroplatinate d'argent. La liqueur filtrée est rouge et émet des vapeurs acides quand on l'évapore, puis, par un repos prolongé dans une atmosphère sèche, elle dépose des cristaux clinorhombiques rouges, non déliquescents et dont la solution n'est pas précipitée par le sel ammoniac, si ce n'est par une action prolongée et à chaud. Ce composé ne renferme pas d'acide azotique. C'est peut-être un chlorhydrate $\text{PtO}_2, 4\text{HCl} + \text{Aq}$, ou un chlorhydrate d'oxychlorure $(\text{PtCl}_2)\text{O} \cdot 2\text{HCl} + \text{Aq}$; mais l'auteur ne donne pas d'analyses à l'appui de cette supposition.

CHIMIE ANALYTIQUE.

Séparation et dosage du nickel et du cobalt,
par **M. E. FLEISCHER (2).**

La méthode que recommande l'auteur repose sur la précipitation du cobalt et du nickel à l'état de sesquioxydes, et sur l'action de l'ammoniaque sur ces sesquioxydes. La précipitation des sesquioxydes se fait en portant la solution métallique à l'ébullition après l'avoir additionnée de potasse et d'hypochlorite de soude. Quand le précipité est bien noir, la séparation est achevée et il ne reste pas traces de cobalt ou de nickel dans la solution.

Le sesquioxyde de nickel est plus facilement réductible que celui de cobalt ; ainsi il est réduit par les acides les plus faibles, tandis que le dernier n'est pas altéré par l'acide acétique (à l'abri de la lumière). L'action de l'ammoniaque sur ces oxydes est plus caractéristique encore ; le sesquioxyde de nickel est réduit complètement à froid en quelques minutes, en donnant de l'azote et de l'oxyde NiO qui reste

(1) *Journal für praktische Chemie*, nouv. sér., t. II, p. 469 (1870), n° 20.

(2) *Journal für praktische Chemie*, nouv. sér., t. II, p. 48 (1870), n° 11.

dissous, tandis que le sesquioxyde de cobalt peut être porté à l'ébullition avec de l'ammoniaque sans se modifier. Lorsqu'on traite un mélange des deux sesquioxydes par de l'ammoniaque étendue et bouillante, tout le sesquioxyde de nickel est réduit à l'état de NiO , dont une partie reste mélangée au sesquioxyde de cobalt, mais celui-ci est complètement exempt de Ni^2O^3 . On peut, dans ce résidu, doser le cobalt en réduisant par une quantité connue de sulfate ferreux ou ferroso-ammonique, et déterminer par le permanganate de potasse la quantité de sel ferreux en excès.

Dans une autre portion égale de sels de nickel et de cobalt, on précipite ces métaux à l'état de sesquioxydes et on réduit la totalité de ceux-ci par une quantité connue de sel ferreux dont on détermine ensuite l'excès comme précédemment. De la différence entre le dosage du cobalt et celui de la quantité totale de sesquioxydes on déduit la quantité de nickel.

L'important dans cette méthode est la précipitation totale des oxydes et la réduction par l'ammoniaque. Il faut employer de l'ammoniaque pure de 0,930 de densité, étendue de trois parties d'eau. Les lavages des oxydes, avant et après l'action de l'ammoniaque, doivent être faits à l'eau chaude.

La présence du zinc, du fer, du chrome, du cadmium, de l'étain, de l'aluminium, des métaux terreux, est sans inconvénient; s'il y a du cuivre, il faut préalablement le séparer; s'il y a du manganèse, il faut commencer par le séparer par précipitation par l'hypochlorite dans une solution acétique.

Enfin on peut aussi séparer directement le cobalt et le nickel en précipitant ces métaux par la potasse, redissolvant les oxydes dans du cyanure de potassium, puis ajoutant de l'hypochlorite qui ne précipite que Ni^2O^3 .

Dosage de l'acide phosphorique dans les phosphorites,
par **MM. C. BIRNBAUM** et **C. CHOJNAKI** (1).

Les auteurs proposent, pour le dosage de l'acide phosphorique, un procédé abrégé de la méthode Chancel.

On arrose 2 gr. du minéral bien pulvérisé avec 6 à 7^{cc} d'acide azotique de 1,25 de densité, exempt d'acide chlorhydrique; on chauffe pendant une demi-heure, on étend d'eau et on filtre. On étend la liqueur filtrée à 500^{cc}. On en prend 100^{cc}, qu'on étend encore d'autant

(1) *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. IX, p. 203.

d'eau environ, on porte à l'ébullition et on précipite par une solution de nitrate de bismuth, renfermant 26 gr. de bismuth par litre.

On laisse déposer le précipité, et après refroidissement on décante sur un filtre et on lave le précipité à l'eau.

On redissout dans l'acide chlorhydrique la petite quantité de phosphate de bismuth amenée sur le filtre, et l'on ajoute cette solution au phosphate resté dans le vase à précipiter.

On fait ensuite digérer ce phosphate de bismuth avec de l'ammoniaque et du sulfure ammonique. Quand le précipité est brun-noir, on ajoute de l'acide acétique, on fait bouillir et l'on filtre. Enfin, quand on s'est débarrassé du faible excès d'hydrogène sulfuré, on titre l'acide phosphorique en dissolution à l'état de phosphate d'urane.

Dosage du phosphore dans le fer, par M. F. KESSLER (1).

Dans la méthode proposée par l'auteur on commence, après la dissolution du fer, par précipiter le fer en solution acide par le ferrocyanure de potassium; puis seulement l'acide phosphorique.

On dissout 5 gr. 6 de fer, fonte ou acier dans de l'acide azotique étendu, on évapore à sec, on calcine, on redissout dans l'acide chlorhydrique, on réduit le chlorure ferrique par l'hydrogène sulfuré, puis on précipite la liqueur filtrée par une solution de 42 gr. de ferrocyanure de potassium; on étend le mélange à un demi-litre (ou plutôt à 518^{cc}, à cause des 18^{cc} qu'occupe le précipité), on filtre et on précipite 250^{cc} de la solution par du sulfate de magnésie et de l'ammoniaque; le précipité de phosphate ammoniaco-magnésien doit être purifié par redissolution dans l'acide azotique et reprécipitation par l'ammoniaque, après quoi on le transforme en pyrophosphate.

**Sur la séparation de l'étain et du tungstène,
par M. J.-H. TALBOTT (2).**

La méthode de séparation que fait connaître l'auteur repose sur la facilité avec laquelle le cyanure de potassium réduit l'oxyde d'étain, tandis qu'il n'agit pas sur l'acide tungstique. On chauffe le mélange des oxydes dans un creuset de porcelaine, avec 3 à 4 parties de leur poids de cyanure de potassium fondu et pulvérisé. Après une fusion de quelques instants, on laisse refroidir et on reprend par l'eau, qui laisse de l'étain métallique qu'on attaque par l'acide nitrique pour le

(1) *Journal für praktische Chemie*, nouv. sér., t. 11, p. 364 (1870), n° 18.

(2) *Chemical News*, t. xxi, p. 229.

peser à l'état d'acide stannique. L'acide tungstique est donné par différence. Mais on peut aussi le redissoudre dans un alcali et le précipiter par le nitrate mercurieux, après avoir détruit le cyanure de potassium par l'acide nitrique.

Recherche et dosage de l'arsenic dans les fuchsines commerciales,
par **M. BIECKHER** (1).

L'auteur a entrepris sur cet objet un travail étendu dont nous donnons les principaux résultats. Le motif de ce travail est l'emploi que l'on fait de la fuchsine pour la coloration des jus, des liqueurs, de la confiserie, etc.

De la fuchsine, de deux sources différentes, fut traitée par du zinc pur et de l'acide sulfurique, et l'hydrogène dirigé dans une solution étendue de nitrate d'argent; il y eut réduction d'argent métallique et formation d'acide arsénieux dans la solution. La présence de l'arsenic dans la fuchsine essayée était ainsi mise hors de doute. Il restait à constater si cet arsenic y était contenu à l'état d'acide arsénieux ou d'acide arsénique, et à y doser ces deux acides.

A cet effet, la substance est distillée dans une cornue avec du chlorure de sodium et de l'acide sulfurique, de manière à transformer l'acide arsénieux en chlorure d'arsenic qui distille. Pour éviter toute perte, le col de la cornue doit plonger dans de l'eau introduite dans le récipient, et pour éviter les absorptions la cornue doit être munie d'un tube de sûreté. On opère sur 3 à 4 grammes de fuchsine qu'on mélange de 45 gr. de chlorure de sodium, de 30 gr. d'eau et de 135 gr. d'acide sulfurique de 1,60 de densité. L'opération terminée, on précipite le liquide distillé par l'hydrogène sulfuré, qui précipite ainsi tout l'arsenic primitivement contenu dans la fuchsine à l'état d'acide arsénieux, tandis que l'acide arsénique reste dans la cornue. Pour le précipiter, on ajoute de l'eau au résidu et on réduit par l'acide sulfureux pour précipiter ensuite l'acide arsénieux formé par l'hydrogène sulfuré, après expulsion de l'excès d'acide sulfureux.

(1) *Wittstein's Vierteljahresschrift für Pharmacie* (1870), p. 216. — *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. cxcvii, p. 94.

CHIMIE ORGANIQUE.

Recherches sur l'acide désoxalique, par M. H. BRUNNER (1).

L'auteur a obtenu par l'action de l'amalgame de sodium sur l'éther oxalique des résultats qui diffèrent de ceux publiés par M. Loewig. Ce dernier supposait la présence de sucre fermentescible dans la solution privée d'acide désoxalique. L'auteur ne confirme pas cette supposition. Il est arrivé en outre, par un grand nombre d'analyses, à conclure que l'acide désoxalique renferme $C^6H^8O^9$ et non $C^5H^6O^8$, et qu'il constitue un acide tribasique et hexafomique. Dans certaines conditions, il peut prendre quatre molécules de base, fait analogue à celui que présente l'acide glyoxylique. La solution aqueuse d'acide désoxalique se décompose par la concentration, aussi ne peut-on pas l'obtenir libre; sa formule a été établie par l'analyse de ses sels. La décomposition de l'acide désoxalique donne naissance à de l'acide paratartrique et à de l'acide glyoxylique.



Il existe deux modifications d'éther désoxalique, l'une à l'état de cristaux dissymétriques limpides, l'autre à l'état d'un sirop incristallisable.

L'ammoniaque agit sur cet éther en donnant une masse amorphe, rouge brique, qui paraît être un mélange de plusieurs corps.

Le *désoxalate d'ammonium* $C^6H^5(AzH^4)^3O^9 + H^2O$ forme des cristaux incolores assez volumineux; il est très-altérable.

Le *sel de baryum* obtenu en saponifiant l'éther par la baryte forme un sel blanc incristallisable $C^6H^4Ba^2O^9 + 3H^2O$.

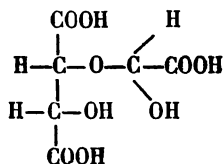
Le *sel de plomb* $C^6H^4Pb^2O^9 + 2H^2O$ est également amorphe.

Le *sel d'argent* $C^6H^4Ag^4O^9 + H^2O$ est très-altérable et il abandonne de l'argent métallique même à la lumière diffuse.

La formation de l'acide désoxalique par l'acide oxalique peut s'expliquer de la façon suivante: l'acide oxalique donne d'abord de l'acide glyoxylique $C^2H^2O^4 + H^2 = H^2O + C^2H^2O^3$. Ce dernier, dont la nature aldéhydique a été bien établie par M. Debus, se polymérise et fixe encore H^2 : $3C^2H^2O^3 + H^2 = C^6H^8O^9$.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. III, p. 974 (1870), n° 19.

On peut représenter l'acide désoxalique par la formule de structure :



La modification isomérique de cet acide peut résulter du déplacement du groupe OH de la chaîne latérale dans la chaîne principale.

On peut envisager cet acide comme de l'acide dioxycitrique.

Ce qui explique la divergence entre les résultats de l'auteur et ceux de M. Loewig, c'est l'existence d'un sel de potassium acide obtenu par l'action du carbonate potassique sur le désoxalate d'ammonium, évaporant et sursaturant par l'acide acétique. Ce sel renferme



et c'est celui que M. Loewig a décrit comme le désoxalate acide de potassium. Mais ce n'est pas du désoxalate ; c'en est un produit de dédoublement, donnant naissance en même temps à de l'acide acétique :



Tous les sels décrits par M. Loewig avaient été préparés à l'aide de ce sel de potassium, sauf un sel de plomb dans lequel il avait trouvé 7 équivalents de métal ; or ce sel de plomb est précisément le désoxalate normal $\text{C}^6\text{H}^4\text{Pb}^2\text{O}^9$.

L'acide mis en liberté du sel $\text{C}^5\text{H}^4\text{K}^2\text{O}^8$ ne fournit pas d'acide paratartrique par l'action de l'acide chlorhydrique, et M. Loewig n'avait obtenu cet acide paratartrique qu'en partant de l'éther désoxalique, celui-ci renfermant $\text{C}^6\text{H}^8\text{O}^9$ et non $\text{C}^5\text{H}^6\text{O}^8$.

Sur le dédoublement de la caféidine par l'hydrate de baryum,
par MM. F. ROSENGARTEN et Ad. STRECKER (1).

M. O. Schultzen (2) a obtenu, par l'action de la baryte sur la caféidine, un composé $\text{C}^3\text{H}^7\text{AzO}^2$ qu'il regarde comme différent de l'alanine et de la sarcosine. Les auteurs trouvent qu'il est identique avec cette dernière ; ils ont pu en préparer le chloraurate et le chloroplatinate, tout à fait identique, avec ceux de la sarcosine. Ils ont aussi obtenu une combinaison cuivrrique de la sarcosine $(\text{C}^3\text{H}^6\text{AzO}^2)^2\text{Cu} + 2\text{H}^2\text{O}$, qui est la même que celle que fournit la sarcosine ordinaire.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLVII, p. 1. Janvier 1871.

(2) *Bulletin de la Société chimique*, t. IX, p. 240.

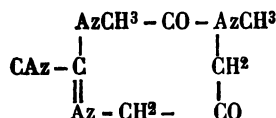
Enfin, en faisant agir la cyanamide en solution aqueuse concentrée sur cette sarcosine artificielle, en présence de l'ammoniaque, ils l'ont transformée en créatine. Ils ont suivi la marche indiquée par M. Strecker pour préparer la glycocyamine par la cyanamide et le glycolle (1), et ont obtenu 130 gr. de créatine pure avec 100 gr. de sarcosine.

Les auteurs confirment les autres données de M. Schultzen, notamment la formation d'un corps nitrosé par l'action de l'acide nitreux. Cette action est une preuve de plus de l'identité du composé de M. Schultzen avec la sarcosine ou méthylglycolle, attendu que les corps imidés fournissent dans ce cas des dérivés nitrosés.

La combinaison calcaïque de ce corps nitrosé est, ainsi que le constate M. Schultzen lui-même,



Les auteurs assignent à la caféidine la formule de structure :



Action de l'oxychlorure de carbone sur le zinc-méthyle,
par M. A. BUTLEROW (2).

L'auteur a fait voir antérieurement que le zinc-méthyle absorbe COCl^2 , donnant la combinaison cristallisée $2\text{Zn}(\text{CH}^3)^2.\text{C}^2\text{H}^3\text{OCl}$, qui, par l'action de l'eau, fournit le *triméthylcarbinol*. Il avait observé en même temps la formation d'acide acétique, dont l'origine pouvait être attribuée à la réaction



ou



Pour saisir le premier moment de la réaction, l'auteur a chauffé pendant trente minutes au bain-marie 2 mol. de COCl^2 liquéfié, avec 1 mol. de zinc-méthyle, ainsi qu'avec 1 mol. de zinc-éthyle; le tube contenant ce dernier fit explosion. Avec le premier on obtint une petite quantité de cristaux, et il resta de l'oxychlorure et du zinc-méthyle non modifiés.

(1) *Répertoire de chimie pure*, t. III, p. 342.

(2) *Zeitschrift für Chemie*, t. VI, p. 522 (1870), n° 17.

Le contenu du tube fut distillé dans l'eau, et le résidu fut également traité par l'eau. Les deux portions fournirent du triméthylcarbinol, mais pas d'acide acétique; celui qu'avait observé précédemment l'auteur résultait sans doute d'une altération du triméthylcarbinol.

Combinaisons de l'éthylène avec les bromures de fer et de platine,
par **M. C. CHOJNACKI** (1).

L'auteur a cherché à obtenir directement la combinaison



décrite par M. Kachler (2), comme M. Birnbaum avait obtenu le composé platinique de Zeise; mais, en raison de l'oxydabilité du chlorure ferreux, il a remplacé ce sel par le bromure. Celui-ci fut introduit dans des boules de Liebig à travers lesquelles on dirigea un courant d'éthylène, ayant en outre à vaincre une pression de 12 à 14 centièmes de mercure. L'opération dura plusieurs jours, et le liquide se troubla légèrement. Filtrée et évaporée dans une atmosphère d'acide carbonique, la solution fournit des cristaux qui, lavés à l'éther et séchés dans du papier, étaient presque incolores et très-déliquescents, et brunissaient à l'air. Calcinés, ces cristaux dégagent un gaz combustible; ils renferment $\text{C}^2\text{H}^4\text{FeBr}^2 + 2\text{H}^2\text{O}$. Ils paraissent former une combinaison avec le bromure de potassium.

L'éthylène-bromure ferreux ne se produit pas par l'action du fer réduit sur le bromure d'éthylène, ce qui semble indiquer que le brome y est uni au fer, saturant deux de ses quatre affinités, et non à l'hydrocarbure.

Le bromure platineux se combine également au gaz éthylène, fournissant des aiguilles jaune clair, très-solubles,



Action de l'hydrogène phosphoré sur le zinc-éthyle,
par **M. C. SCHULTZ-SELLACK** (3).

Il se forme une poudre jaunâtre qui n'est pas de la zinc-phosphine, car elle renferme du carbone; peut-être l'éther prend-il part à la réaction, comme dans l'action de l'hydrogène phosphoré sur le chlorure de cyanogène en présence de l'éther, signalée par MM. Darmstaedter et Henninger (4).

(1) *Zeitschrift für Chemie*, t. VI, p. 419 (1870), n° 14.

(2) *Bulletin de la Société chimique* [2], t. XIII, p. 227.

(3) *Zeitschrift für Chemie*, t. VI, p. 513 (1870), n° 17.

(4) *Bulletin de la Société chimique*, t. XIII, p. 196.

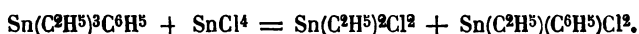
Sur le stannotriéthylphényle, par M. A. LADENBURG (1).

Lorsqu'on traite par le sodium un mélange de bromobenzine et d'iodure de stannotriéthyle, en présence d'éther, il se sépare, après quelques jours, à froid, une grande quantité de bromure et d'iodure de sodium. La solution étherée, évaporée au bain-marie, laisse un liquide qui est du *stannotriéthylphényle* presque pur, $\text{Sn}(\text{C}^2\text{H}^5)^3\text{C}^6\text{H}^5$.

C'est un liquide incolore assez réfringent, d'une odeur qui n'est pas désagréable et dont les vapeurs s'oxydent à l'air. Il bout à 254° sans altération. Il est soluble dans l'éther et dans l'alcool absolu, insoluble dans l'eau. Densité à $0^\circ = 1,2639$. Il brûle avec une flamme fuligineuse. Il réduit le nitrate d'argent. L'acide azotique l'attaque vivement à chaud, en se colorant d'abord en rouge.

Le stannotriéthylphényle absorbe l'iode en s'échauffant. Si la combinaison se fait molécule pour molécule, on obtient un produit qui distille entre 180 et 240° , et qui est formé d'iodure de stannotriéthyle et de benzine iodée, difficiles à séparer ; il ne se forme pas d'iodure d'éthyle.

Le chlorure stannique s'échauffe au contact du stannotriéthylphényle et il ne faut en opérer le mélange que goutte à goutte. Après ébullition et refroidissement, le produit se solidifie. Il est formé de chlorure de stannodiéthyle et de chlorure de stannéthylphényle :



On peut les séparer par distillation dans un courant d'hydrogène, ou, ce qui est préférable, en les traitant par une quantité d'acide chlorhydrique faible insuffisante pour les dissoudre. Le chlorure de stannéthylphényle reste à l'état d'une huile qui ne se concrète que par le froid. Recristallisé dans l'éther et séché dans le vide, ce chlorure fond à 45° . L'ammoniaque le transforme en un oxyde insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, donnant avec les acides des sels que l'auteur fera connaître.

Sur quelques réactions du stannotriéthyle, par M. A. LADENBURG (2).

Lorsqu'on ajoute quelques gouttes de stannotriéthyle à une solution alcoolique de sublimé corrosif, il se précipite du calomel qui est lui-même réduit à l'état métallique par un excès de stannéthyle. Le stannotétréthyle ne produit pas cette réaction.

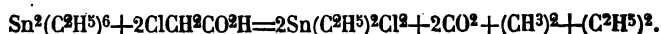
(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 17 (1871), n° 1.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 19 (1871), n° 1.

L'iodure d'éthyle n'agit pas à froid sur le stannotriéthyle. A 220° il y a réaction et formation d'un liquide très-réfringent; quand on ouvre le tube il se dégage un gaz carboné, et le résidu est de l'iodure de stannotriéthyle :



Lorsqu'on chauffe doucement le stannotriéthyle avec de l'acide chloracétique, il s'établit une vive réaction, accompagnée d'un dégagement de gaz carburé. Le résidu se colore en brun et il distille à 220° un corps cristallisable qui est du bichlorure de stannodiéthyle. L'auteur représente cette réaction par l'équation

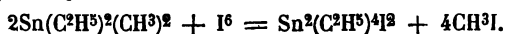


Le stannotétréthyle se décompose, en présence du même réactif, à la température ordinaire et les produits sont les mêmes.

L'éther chloracétique et le stannotriéthyle ne réagissent qu'à 250°; il y a production de gaz et formation de chlorure de stannotriéthyle. Si l'on traite le produit par la potasse bouillante, il se forme de l'hydrate de stannotriéthyle; la liqueur filtrée ne renferme pas d'acide succinique.

Le stannotétréthyle n'agit sur l'éther chloracétique qu'à 300°; il se forme des chlorures de stannodiéthyle et de stannotriéthyle.

Toutes les réactions du stannotriéthyle montrent que le double atome d'étain qu'il renferme se scinde très-facilement, notamment sous l'influence des halogènes. Un phénomène inverse sous la même influence n'est pas admissible. Ainsi M. Frankland a décrit un iodure $\text{Sn}(\text{C}^2\text{H}^5)^2\text{I}$ (qui doit être doublé), obtenu par la décomposition du stannodiméthyl-diéthyle :



L'auteur met en doute cette réaction, qu'il a cherché à reproduire. Le produit de l'action du zinc-méthyle sur l'iodure de stannodiéthyle n'a pas un point d'ébullition constant; l'auteur n'a obtenu qu'une faible portion bouillant à 145°. Cette portion, devant constituer le stannodiéthyle-diméthyle, traitée par l'iode, donne de l'iodure de méthyle, et un liquide bouillant de 204 à 208° et renfermant 41,2 % d'iode; la formule $\text{Sn}(\text{C}^2\text{H}^5)\text{CH}^3\text{I}$ en exige 40 %, et $\text{Sn}(\text{C}^2\text{H}^5)^2\text{I}$, 41,9 %. Malheureusement, le rendement de ce produit était trop faible, et l'auteur n'a pas pu approfondir la réaction ci-dessus. En outre, Lœwig et M. Cahours ont également décrit un composé $\text{Sn}(\text{C}^2\text{H}^5)^2\text{I}$ différent de celui de M. Frankland et dont l'auteur a déjà démontré antérieurement la non-existence.

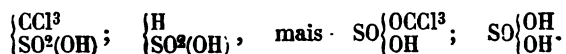
**Electrolyse de quelques combinaisons chimiques,
par M. N. BUNGE (1).**

Electrolyse des mercaptans. Une solution alcoolique de phényl-mercaptide de sodium donne, au pôle négatif, de l'hydrogène et de la soude, et au pôle positif un composé cristallin qui n'est autre que le bisulfure de phényle. L'amyl- et l'éthylmercaptide de sodium, en solution aqueuse, se comportent d'une manière analogue.

Le *sulphydrate de potassium*, en solution aqueuse, donne de l'hydrogène et de la potasse au pôle négatif, du soufre et de l'hydrogène sulfuré au pôle positif. Il est évident qu'en principe il se forme du bisulfure, comme dans le cas des mercaptides, mais que ce bisulfure se décompose en soufre et hydrogène sulfuré. La potasse et la soude s'électrolysent sans doute d'une manière analogue.

Le *sulfobenzoate* et l'*iséthionate de potassium* subissent une électrolyse de peu d'intérêt; hydrogène au pôle négatif; oxygène et acide libre au pôle positif.

Le trichlorométhylsulfite de potassium en solution aqueuse a donné au pôle + de l'oxygène, de l'acide carbonique, du chlore, de l'acide sulfurique et du perchlorate de potasse. Cette action, comparée à la stabilité de l'acide iséthionique $\begin{matrix} \text{C}^2\text{H}^4(\text{OH}) \\ \text{SO}^2(\text{OH}) \end{matrix}$, fait supposer que l'acide méthylsulfureux et son dérivé trichloré, ainsi que l'acide sulfureux, renferment, non



**Action de l'acide iodhydrique
sur quelques combinaisons haloïdes de l'éthylène et du propylène,
par M. W. SOROKIN (2).**

Le chloriodure d'éthylène $\text{C}^2\text{H}^4\text{ClI}$, préparé comme l'a indiqué M. Simpson, par l'action du chlorure d'iode sur l'éthylène, bout à 140° (145° Simpson). Chauffé avec de l'acide iodhydrique saturé à 0°, il donne beaucoup d'éthylène; si l'on ne chauffe qu'à 100°, il se dégage moins d'éthylène, et le chloriodure restant est mélangé d'iodure d'éthylène. Le bromure d'éthylène donne moins d'éthylène et plus d'iodure, surtout si la réaction a lieu lentement à froid, en tubes scellés. Cet iodure forme alors des cristaux volumineux.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. III, p. 911 (1870), n° 17.

(2) *Zeitschrift für Chemie*, t. VI, p. 518 (1870), n° 17.

Le chloroiodure ou le bromure d'éthylène, traité par le zinc et l'acide sulfurique, donne de l'éthylène.

Le chloroiodure de propylène qui, d'après M. Simpson, ne distille pas sans décomposition, bout à 148-149°, et le thermomètre monte jusqu'à 153°, en même temps que de l'iode est mis en liberté. Sous une pression de 80 à 90^{mm}, il bout à 79-82°.

Chauffé avec IH fumant, il donne, sans dégagement de gaz, de l'iodure de pseudopropyle. On sait que M. Wurtz a obtenu le même iodure par l'action de IH sur le glycolpropylénique.

Il est à remarquer que, tandis que les combinaisons éthyléniques fournissent l'iodure $C^2H^4I_2$, les combinaisons propyléniques donnent l'iodure C^3H^7I , ce qui s'explique par la différence de position des atomes d'iode, qui sont placés symétriquement dans l'iodure d'éthylène, mais non dans celui de propylène $CH^3-CHI-CH^2I$, dans lequel l'iode lié au carbone le plus hydrogéné est facilement remplacé par l'hydrogène, pour donner $CH^3-CHI-CH^3$.

Notices préliminaires, par M. Ed. LINNEMANN (1).

1. L'auteur a obtenu, par la distillation sèche du formiate de calcium, de l'aldéhyde méthylque qu'il a pu transformer en alcool méthylque, iodure de méthyle et benzoate de méthyle.

2. L'iodure d'isobutyle donne directement, par l'action du chlorure d'iode, du chlorure de pseudobutyle. Le bromure d'isobutyle bromé est identique avec le dérivé bromé du butylène obtenu par l'alcool isobutylque.

L'auteur a transformé l'acide isobutyrique en aldéhyde et alcool isobutylques.

3. Le bromure de propyle bromé normal est identique avec le bromure de propylène.

Le bromure de propylène, le méthylchloracétol et le propylène monochloré donnent de l'acétone par l'action de l'eau.

L'acide iodhydrique transforme le bromure de propylène en iodure de pseudopropyle, et le méthylchloracétol en acétone.

L'hydrogène transforme le bromure de propylène, en solution acide ou alcaline, en propylène, tandis qu'il est sans action sur le méthylchloracétol.

L'hydrogène naissant transforme le bromure de propylène bromé, en solution acide, en propylène monobromé, tandis qu'il transforme son isomère le tribromure d'allyle en propylène.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLVII, p. 119. Janvier 1871.

Sur la cyanochlorhydrine de la glycérine éthylique, et sur l'acide monochlorolactique, par M. G. GLINSKY (1).

En traitant l'aldéhyde monochlorée par de l'iodure de potassium, l'auteur avait obtenu de l'aldéhyde iodée (2). En la traitant de même par le cyanure de potassium, il se forme une huile brune, altérable, ne fournissant pas d'acide cyanacétique par l'oxydation, mais de l'*acide lactique monochloré*.

L'auteur a alors opéré différemment. Après l'action du chlorure de vinyle sur l'acide hypochloreux, en présence d'un excès d'oxyde de mercure, on filtre, et la solution abandonne par le repos des croûtes cristallines blanches constituant sans doute une combinaison de chloraldéhyde et de calomel. Le liquide séparé de ces cristaux commence à bouillir à 22°, puis le thermomètre monte et reste stationnaire à 97°, fournissant un liquide aqueux dense et quelques gouttelettes huileuses. Cette portion s'échauffe avec le bisulfite de soude et se concrète en une masse grenue. Ce qui passe après 97° est ensuite versé sur du cyanure de potassium pulvérisé et placé dans des tubes bien refroidis. On commence la réaction en chauffant avec la main, mais il faut aussitôt replonger les tubes dans le mélange réfrigérant. Malgré cela, le produit brunit bientôt et il faut le décantier et le laver à l'eau. L'huile ainsi obtenue possède une odeur assez agréable, une saveur douce et brûlante, et se décompose par la distillation, même dans le vide. Elle se dissout dans les acides azotique et chlorhydrique. Ce dernier la transforme en sel ammoniac et acide chlorolactique; mais il se forme en outre de l'acide acétique et un acide sirupeux. Ce produit renferme 24,5 % de chlore au lieu de 33,6 qu'exige la formule de la *chlorocyanhydrine* C^3H^4ClAzO , ou C^2H^4ClCyO , probablement parce qu'il se forme en même temps de la *dicyanhydrine* $C^2H^4Cy^2O$, résultant de la présence de la dichlorhydrine $C^2H^4Cl^2O$ dans l'aldéhyde monochlorée.

Si l'on distille le produit précédent avec de l'eau, ce qui passe en premier se rapproche plus de la formule C^2H^4ClCyO ; la portion suivante renferme moins de chlore. A chaque distillation il y a de l'acide chlorhydrique et de l'acide cyanhydrique mis en liberté.

Acide monochlorolactique. La cyanochlorhydrine se dissout dans HCl avec élévation de température; on évapore ensuite au bain-marie jusqu'à consistance sirupeuse, rajoutant de l'eau et évaporant de nouveau, jusqu'à expulsion de tout l'acide chlorhydrique et de tout l'acide acé-

(1) *Zeitschrift für Chemie*, t. vi, p. 513 (1870), n° 17.

(2) *Bulletin de la Société chimique*, t. ix, p. 474, et t. xii, p. 50.

tique; puis on agite le résidu avec de l'éther, en fractionnant ce traitement. Les premières portions étherées laissent par l'évaporation un sirop qui ne se concrète que lentement; les portions suivantes, au contraire, laissent un résidu se solidifiant aussitôt. On purifie les cristaux par cristallisation dans l'éther anhydre et l'on obtient ainsi des lamelles d'acide chlorolactique $C^3H^5ClO^3$. Les premières parties étherées qui contiennent le même acide moins pur doivent être traitées de nouveau par l'éther.

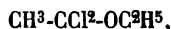
L'acide monochlorolactique est incolore, inaltérable à l'air, soluble dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther. Il fond à 81° . Chauffé, il se sublime en partie, tandis qu'une autre portion se décompose en HCl et un produit brun non volatil.

Le sel de zinc $(C^3H^4ClO^3)^2Zn + 3H^2O$ forme des tables carrées efflorescentes, brunissant à 100° et se boursouffant à 190° en dégageant de l'aldéhyde. L'acide chlorolactique dissout le zinc avec dégagement d'hydrogène; la solution évaporée sur l'acide sulfurique fournit de petits cristaux brillants et irréguliers, renfermant $3 \frac{1}{2} H^2O$.

Le sel d'argent $C^3H^4ClO^3Ag$ est très altérable; il forme des faisceaux soyeux, qu'on obtient en dissolvant du carbonate d'argent dans l'acide pur et évaporant dans l'obscurité. L'eau bouillante le décompose en aldéhyde, chlorure d'argent et acide carbonique.

Recherches sur l'éther bichloré, par M. ABELJANZ (1).

L'auteur espérait, si la formule de l'éther bichloré est



arriver à la combinaison CH^3-CCl^3 par l'action du perchlorure de phosphore. Cette réaction ne s'est pas réalisée. Elle donne lieu déjà à froid à du chlorure d'éthyle, contrairement à ce qu'a observé M. Lieben, mais il ne se forme ni chlorure d'éthyle bichloré ni chlorure d'éthylène chloré. Les produits de la réaction de 100 à 130° , traités par l'eau pour décomposer l'oxychlorure de phosphore, puis par l'oxyde de plomb pour neutraliser les acides, furent distillés avec l'eau. Les premières portions laissèrent séparer une huile dense, soluble dans beaucoup d'eau, d'une odeur d'aldéhyde très-pénétrante. Cette huile, bouillie avec de l'oxyde d'argent et de l'eau, donne du chlorure d'argent et de l'argent métallique, tandis que la solution aqueuse ne renferme que de l'acide glycolique. Exposée à l'air, elle s'oxyde rapide-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 61 (1871), n° 1.

ment et fournit de l'*acide monochloracétique*; elle doit donc constituer de l'*aldéhyde monochlorée*.

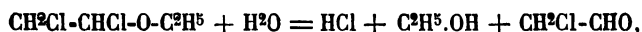
Pour tâcher de l'obtenir en plus grande quantité, l'auteur chauffe à 120° l'éther bichloré avec beaucoup d'eau, jusqu'à dissolution complète; il fait bouillir le produit avec de l'oxyde de plomb et il distille. Mais il n'a pas obtenu ainsi d'aldéhyde monochlorée pure; cette dernière est mélangée d'un autre corps que l'auteur croit être l'oxyaldéhyde encore inconnue.

D'après ces réactions, il croit pouvoir assigner à l'éther bichloré la formule

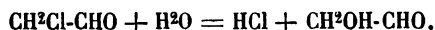


Il n'a jamais pu trouver l'acide acétique parmi ses produits de décomposition, ce qui contredit une des assertions de M. Lieben; mais il a toujours constaté la formation d'acide glycolique et d'un peu d'acide formique, par exemple par l'action de la potasse.

L'action de l'eau peut être représentée par l'équation



et la formation d'oxyaldéhyde par



Sur l'hydrate de l'aldéhyde chloracétique,

par M. G. GLINSKY (1).

L'action de l'acide hypochloreux sur le chlorure de vinyle ne donne que l'aldéhyde chloracétique et ses polymères, mais pas de dichlorhydrine, comme l'auteur l'avait présumé à tort (2). Pour isoler l'aldéhyde chloracétique, on ajoute de l'acide chlorhydrique au produit aqueux de la réaction et l'on distille. Les premières portions qui passent sont agitées avec du bisulfite de soude; la portion insoluble ayant été séparée, on évapore la solution sur de l'acide sulfurique. Il se sépare alors une masse cristalline feuilletée qu'on sèche à 100-120°, et qu'on chauffe ensuite à 160°. Il passe ainsi un liquide dense qui est l'aldéhyde chloracétique brute, en même temps qu'il se dégage de l'acide sulfureux, et finalement du soufre et de l'hydrogène sulfuré. On le purifie par rectification au bain-marie; ce qui passe de 84 à 90° se solidifie complètement en présence du chlorure de calcium; les parties de 90 à 100° se solidifient moins bien. Le produit solide est de l'*hydrate d'aldéhyde chloracétique*.

(1) *Zeitschrift für Chemie*, t. VI, p. 647 (1870), n° 21.

(2) Voyez l'article du même auteur, p. 73.

On obtient de plus grandes quantités de cet hydrate avec la seconde portion du produit distillé résultant de l'action de HClO sur le chlorure de vinyle. On ajoute du sulfate de soude sec à cette portion et on l'agite avec de l'éther ; on chasse l'éther de la solution étherée et l'on rectifie le résidu. On sépare ce qui passe à 85-95° et à 95-100° ; ce qui passe au delà de 100° ne possède pas de point d'ébullition constant. Les deux premières portions se solidifient au contact du chlorure de calcium, mais surtout la première. Le composé solide séché en présence de chlorure de calcium, renferme $\text{C}^2\text{H}^3\text{ClO} + 1/2\text{H}^2\text{O}$.

Les produits passant à une température plus élevée, paraissent n'être que des polymères de l'aldéhyde chloracétique. L'hydrate d'aldéhyde chloracétique ne possède pas un point de fusion constant ; les parties analysées fondaient à 64-65°. On en obtient de beaux cristaux, fusibles à 74-75° par l'évaporation de la solution étherée. Il se volatilise à l'air en s'oxydant. En solution étendue, il a une odeur de pommes gâtées ; concentré, il est irritant et attaque les muqueuses. Sa saveur est sucrée et forte ; il exerce sur la peau une action vésicante. Il réduit l'azotate d'argent ammoniacal, se combine aux bisulfites et probablement aussi au chlorure de calcium. L'acide sulfurique le transforme en une huile brune épaisse.

La combinaison du bisulfite de sodium avec l'aldéhyde chloracétique, recristallisé dans l'alcool, renferme



Sur les dérivés acétyliques de l'ammoniaque,
par **M. H. WICHELHAUS** (1).

Les dérivés secondaires et tertiaires de l'ammoniaque par substitution de radicaux d'acides sont très-peu étudiés ; c'est à peine si l'on a quelques notions sur la diacétamide et l'on en possède aucune sur la triacétamide. Cette dernière devrait se former par l'action de l'acétonitrile sur l'anhydride acétique, comme la diacétamide se forme par l'action de l'acétonitrile sur l'acide acétique. C'est ce qui a lieu en effet, mais plus difficilement, car il faut chauffer longtemps à 200° au moins, et encore le rendement est-il très-faible. Le produit, après distillation de l'excès d'anhydride acétique, se concrète peu à peu et cristallise dans l'éther en petites aiguilles blanches et flexibles. Son aspect et son point de fusion (78 à 79°) se rapprochent beaucoup de ceux indiqués pour la diacétamide, qui fond à 74-75° (l'acétamide fond à 78°). Analysé, il a donné

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. III, p. 847 (1870), n° 16.

$Az = 9,69 \%$ (la théorie exige pour la triacétamide 9,79). La solution de la triacétamide est parfaitement neutre, tandis que celle de la diacétamide est sensiblement acide.

Il était intéressant de voir l'action des corps déshydratants sur la diacétamide : on pouvait penser que deux molécules $(C^2H^3O)^2HAz$ se souderaient pour céder H^2O , mais il n'en est rien, et par l'action de l'anhydride phosphorique on obtient de l'acétonitrile (comme avec l'acétamide) et de l'acide acétique.

Si l'acétamide est susceptible de fixer de l'hydrogène, comme par exemple l'acétone, on doit obtenir un alcool amidé qui, dans le cas de l'acétamide, ne serait probablement autre que l'aldéhydammoniaque, qui peut être regardée comme de l'oxéthylamine. La diacétamide et la triacétamide devraient de même donner la dioxéthyl- et la trioxéthylamine. Mais les expériences dans ce sens n'ont pas encore abouti à un résultat.

Action du chlore sur l'alcool absolu, par M. Ad. LIEBEN (1).

Le produit final de l'action du chlore sur l'alcool absolu est l'alcoolate de chloral, découvert par M. Personne, et non le chloral lui-même. Ce dernier n'est, en effet, qu'un dédoublement de son alcoolate sous l'influence de l'acide sulfurique; néanmoins il se forme quelquefois de l'hydrate de chloral. L'alcoolate de chloral obtenu ainsi possède les mêmes propriétés que lui que MM. Martius et Mendelssohn ont obtenu par union directe de l'alcool et du chloral. Il fond à 46° (à 43° dans des tubes capillaires), il bout à $114-115^\circ$; mais lorsqu'il a longtemps séjourné sur le chlorure de calcium, il bout à $112^\circ 5$.

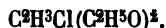
Quoique assez soluble dans l'eau, l'alcoolate de chloral ne s'y dissout que lentement. L'addition de chlorure de calcium à sa solution aqueuse concentrée l'en sépare à l'état d'une couche cristallisable à la température ordinaire.

Sa densité de vapeur, prise à 157 et à 198° , a été trouvée égale à 3,68 et 3,49, tandis que la densité théorique est 6,68; il y a donc dissociation de sa vapeur. Cette dissociation s'observe déjà en partie pendant la distillation de l'alcoolate de chloral, car une partie du produit distillé se refuse à la cristallisation.

L'auteur a fait la remarque que la quantité de chlorure d'éthyle formée en même temps est beaucoup plus faible qu'on n'aurait dû s'y attendre; il suppose qu'une portion notable de ce produit réagit sur l'alcool pour donner de l'éther, qui se transforme alors en éther di-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. III, p. 907 (1870), n° 17.

chloré, dont une portion réagit elle-même sur de l'alcool pour donner un chlorure oxéthylque qui paraît identique avec le monochloracétal



Formation d'anhydride lactique à la température ordinaire,
par M. WISLICENUS (1).

De l'acide lactique, maintenu pendant cinq mois dans une atmosphère séchée par l'acide sulfurique, exigea pour sa neutralisation une quantité d'alcali beaucoup plus faible qu'après quelques jours de dessiccation; seulement, après quelque temps, le mélange s'acidifia de nouveau et exigea une nouvelle quantité d'alcali. Ce résultat provient de la déshydratation partielle par l'acide lactique, et cette déshydratation commence déjà avant que toute l'eau simplement mélangée ait été éliminée.

Sur l'isotaurine, par M. KIND (2).

Pour établir l'identité ou l'isomérisie entre l'acide chloréthylsulfurique préparé par le chlorure d'éthyle (3) et celui obtenu par l'action du perchlorure de phosphore sur l'acide iséthionique, l'auteur a cherché à obtenir la taurine à l'aide du sel d'argent du premier de ces acides. Ce sel d'argent sec fut chauffé à 110° pendant six heures avec de l'ammoniaque concentrée; puis le liquide, privé de l'excès d'ammoniaque, fut traité par l'hydrogène sulfuré, et la liqueur filtrée, bouillie d'abord avec de la baryte et concentrée, fut additionnée d'alcool qui sépara une masse blanche confusément cristalline, renfermant $\text{C}^2(\text{H}^4.\text{H}^2\text{Az})\text{SO}^2\text{OBa}$ (avec Ba = 68.5). La solution de ce composé barytique, décomposée par l'acide sulfurique, fournit par concentration, avec décomposition partielle, des cristaux fibreux $\text{C}^2(\text{H}^4.\text{H}^2)\text{AzSO}^2\text{OH}$, différant de la taurine par la forme cristalline et par son caractère d'acide; l'auteur nomme ce composé isotaurine.

Sur les éthers sulfoniques, par M. L. CARIUS (4).

Le chlorure éthylsulfurique $\text{C}^2\text{H}^5\text{SO}^2\text{Cl}$ donne avec les alcools des éthers qui, au premier abord, paraissent identiques avec les éthers sulfureux, mais qui cependant offrent certaines différences qui tendent à montrer que ce ne sont que des isomères de ces derniers; ainsi les

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. III, p. 930 (1870), n° 19.

(2) *Journal für praktische Chemie*, nouv. sér., t. II, p. 222 (1870), n° 15.

(3) *Bulletin de la Société chimique* [2], t. XII, p. 277.

(4) *Journal für praktische Chemie*, nouv. sér., t. II, p. 262 (1870), n° 16.

éthers sulfureux traités par la baryte donnent du sulfite de baryum, tandis que ceux qui dérivent du chlorure éthylsulfurique donnent de l'éthylsulfonate.

L'éthylsulfonate de sodium a été préparé par l'action de l'iode d'éthyle sur le sulfite de sodium; l'acide libre, traité par le chlorure de phosphore, fournit le chlorure éthylsulfurique. Celui-ci bout à 173°5 (171° Gerhardt et Chancel), sous une pression de 0^m750 à 0^m760, et corrigé, ce point d'ébullition est à 177°3. Ce chlorure présente quelques différences avec celui obtenu autrefois par l'auteur par l'oxydation du mercaptan; ainsi il présente une bien plus grande stabilité; l'auteur ne peut encore se prononcer sur les causes de ces différences.

L'alcool absolu n'agit qu'en tubes scellés sur le chlorure éthylsulfonique. Le produit, débarrassé de l'acide sulfureux et du chlorure d'éthyle formés, fournit par l'addition d'eau un produit oléagineux que la baryte décompose en donnant du sulfite et de l'éthylsulfonate de baryum, et qui renferme, par conséquent, un mélange de sulfite d'éthyle et d'éthylsulfonate d'éthyle.

Lorsqu'on ajoute de l'alcoolate de sodium avec excès d'alcool dans du chlorure éthylsulfonique étendu d'éther anhydre, et qu'on abandonne le mélange, il se produit une réaction qui est complète après vingt-quatre heures. Le produit, séparé du chlorure de sodium, et privé de l'alcool et de l'éther, bout à 200°-220°. Il renferme l'éther éthylsulfonique, qu'on en sépare facilement par distillation fractionnée. C'est un liquide incolore, que l'eau décompose lentement. Il bout à 207°5 (corrigé, 213°4); densité à 20°4 = 1,1508, à 0° = 1,1712. La baryte le transforme en éthylsulfonate de baryum. L'action de l'ammoniaque alcoolique est remarquable, car elle donne naissance à de l'éthylsulfonate d'éthylamine. Le sulfite d'éthyle donne dans ce cas du sulfite d'ammonium et de l'éthylamine libre.

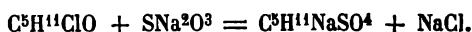
Ethylsulfonate de méthyle. Il s'obtient plus difficilement que le précédent. Il bout à 197,5-200°3. Il est plus dense que l'eau; celle-ci le décompose peu à peu en donnant de l'acide éthylsulfonique.

Sur l'acide oxamylsulfonique ou amyliéthionique,
par M. F.-A. FALK (1).

L'auteur a préparé l'homologue amylique de l'acide iséthionique en partant de la chlorhydrine amylinique, de même que M. Carius est parti de la chlorhydrine du glycol pour faire la synthèse de l'acide isé-

(1) *Journal für praktische Chemie*, nouv. sér., t. II, p. 272 (1870), n° 16.

thionique. Seulement, au lieu de transformer d'abord cette chlorhydrine en sulfhydrate et d'oxyder ce dernier, il l'a traitée par une solution concentrée de sulfite de sodium :



La réaction a déjà lieu à 100°, mais elle est beaucoup plus rapide si l'on opère à 120° en tubes scellés. On distille la chlorhydrine non attaquée, on chauffe avec de l'acide sulfurique pour chasser l'acide sulfureux, puis l'on sépare le sulfate de sodium par l'addition d'alcool; on distille ce dernier, puis on précipite par le sulfate d'argent. Enfin la solution, privée de l'excès d'argent par l'hydrogène sulfuré, est saturée par de la baryte et la liqueur filtrée amenée à cristallisation. Comme le sel de baryum cristallise mal, il vaut mieux le transformer en sel de cuivre.

L'acide amyliéthionique libre se décompose par la concentration. Il est monobasique; ses sels sont cristallisables, solubles dans l'eau et dans l'alcool.

Sel de sodium $C^5H^{10}(HO).SO^2.NaO$. Cristallise en lamelles très-solubles et déliquescentes. Le *sel ammoniacal* ne cristallise pas.

Sel de calcium $(C^5H^{10}(HO).SO^2O)^2Ca$. Est en lamelles également très-solubles. Il en est de même du *sel de baryum*. Ce dernier n'est pas altéré à 120-125°; mais à 130° il se décompose.

Le *sel de cuivre* $(C^5H^{10}(HO).SO^2O)^2Cu + 2H^2O$ cristallise en lames d'un bleu pâle, solubles dans l'eau et dans l'alcool, avec une coloration verte. Le *sel de plomb* cristallise difficilement. On ne peut pas obtenir le *sel d'argent*, car il fournit déjà à froid de l'argent métallique.

Dans le but d'arriver à l'homologue de la taurine, l'amyliéthionate d'ammonium a été chauffé à 150°, mais les résultats obtenus sont très-douteux. On arrivera sans doute à un meilleur résultat en traitant l'acide amyliéthionique par le perchlorure de phosphore, puis, le chlorure obtenu, par l'ammoniaque.

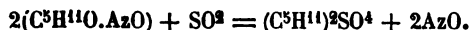
L'acide obtenu par l'auteur ne paraît pas identique avec celui qu'a obtenu M. Schwartz par l'action de l'anhydride sulfurique sur l'alcool amylique, qui est plus stable et fournit un sel barytique cristallisant facilement (1).

(1) *Bulletin de la Société chimique*, t. xiv, p. 390.

Action de l'acide sulfureux sur les azotites alcooliques,
par M. E.-T. CHAPMAN (1).

L'azotite d'amylo absorbe rapidement le gaz sulfureux ; il devient vert, puis bleu, et entre dans une vive effervescence. Il se dégage du bioxyde d'azote et il reste un liquide dense, jaune, ne renfermant plus d'azote, mais qu'on ne peut pas distiller sans décomposition. Si on le distille avec de l'eau, il passe un liquide oléagineux formé principalement d'alcool amylique ; en même temps il se forme de l'acide sulfurique.

Ne pouvant analyser le produit de la réaction, l'auteur a cherché le rapport entre le gaz sulfureux absorbé et la quantité de bioxyde dégagée, et a trouvé qu'il correspond parfaitement à l'équation



L'azotite de butyle absorbe de même le gaz sulfureux, mais le sulfate de butyle qui en résulte est encore plus instable que celui d'amylo.

Le gaz sulfureux et l'azotite d'éthyle ne réagissent que très-lentement l'un sur l'autre.

L'auteur croit que le produit de ces réactions constitue non les sulfates alcooliques eux-mêmes, mais des isomères. Ainsi l'eau ne transforme pas le dérivé amylique en un homologue de l'acide iséthionique, mais elle le dédouble en alcool amylique et acide sulfurique.

Il est à remarquer qu'il faut chauffer doucement l'azotite d'amylo, sans quoi il ne se produit d'abord qu'une simple absorption, qui est suivie à un moment, lorsque la réaction s'établit, d'une violente explosion.

Recherches sur les alcools normaux,
par MM. LIEBEN et A. ROSSI (2).

L'acide valérianique normal, dérivé du cyanure de butyle (obtenu par l'alcool butylique normal), se distingue de l'acide ordinaire par un point d'ébullition plus élevé et par quelques différences dans ses sels. Son sel de calcium, distillé avec du formiate de calcium, fournit une aldéhyde isomérique avec le valéral, donnant par l'action de l'hydrogène naissant de l'alcool amylique *normal*, ne différant de celui connu que par un point d'ébullition plus élevé (137° sous une pression de 740^{mm}), et cette différence se poursuit dans tous ses éthers.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. III, p. 920 (1870), n° 17.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. III, p. 915 (1870), n° 17.

Les alcools normaux et leurs éthers ne se distinguent pas seulement de leurs isomères par un point d'ébullition plus élevé, mais aussi par une plus grande stabilité, car ils donnent plus difficilement les hydrocarbures C^mH^{2m} .

Les auteurs ont aussi préparé l'acide caproïque normal par l'alcool amylique normal. L'on voit que par le procédé suivi on peut comparer entre eux toute une série d'acides homologues dérivant successivement l'un de l'autre.

Transformation de l'alcool allylique en alcool propylique normal,
par **M. B. TOLLENS** (1).

Après avoir vainement cherché à fixer de l'hydrogène sur l'alcool allylique, l'auteur est parvenu à le transformer en alcool propylique, exempt d'alcool isopropylique, en le chauffant avec son poids de potasse au réfrigérant ascendant. La réaction commence à 105° et se continue jusqu'à 155° ; lorsqu'on ne remarque plus d'action, on ajoute de l'eau et l'on distille. On sépare la couche qui surnage l'eau; l'addition de carbonate de potasse en sépare une nouvelle quantité. Ce produit est un mélange d'alcools éthylique et propylique, que l'auteur a séparés en les transformant en bromures et en soumettant ceux-ci à la distillation fractionnée. La première partie, passant de 38 à 45° , était en petite quantité, c'est du bromure d'éthyle; la majeure partie passait à $70-71^\circ$, point d'ébullition du bromure de propyle. Les parties intermédiaires étaient des mélanges, y compris celle qui passe à $60-65^\circ$, température d'ébullition du bromure d'isopropyle. Ce dernier n'existe donc pas dans le produit.

Ces alcools forment 20 pour 100 de l'alcool allylique employé. Il reste en outre, dans le ballon où l'on a fait l'opération, des gouttes huileuses qui se séparent par le fractionnement en portions bouillant de 120 à 140° et de 220 à 240° .

Le liquide alcalin renferme en outre différents acides, notamment les acides formique et acrylique.

Sur quelques réactions du mercurallyle,
par **M. KRASOWSKY** (2).

L'auteur a cherché à obtenir des dérivés de l'iodure de mercurallyle (C^3H^5HgI), ainsi que le mercurallyle et le mercurallyléthyle; ces derniers n'ont pas pu être obtenus. L'iodure de mercurallyle est une

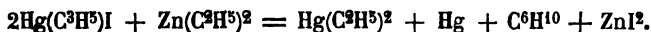
(1) *Zeitschrift für Chemie*, t. VI, p. 457 (1870), n° 15.

(2) *Zeitschrift für Chemie*, t. VI, p. 527 (1870), n° 17.

combinaison volatile qui se produit lorsqu'on chauffe 15 gr. d'iodure d'allyle et 1 $\frac{1}{2}$ gr. d'acétate d'éthyle avec de l'amalgame de sodium. Si l'on chauffe cet iodure à 100° avec une solution aqueuse d'iodure de potassium, il se forme du diallyle et du mercure :



En chauffant à 100° un mélange d'iodure de mercurallyle et d'iodure d'allyle avec de la limaille de fer, la majeure partie du mélange reste inaltérée. Si l'on remplace le fer par de la grenaille de zinc, il se dégage un gaz combustible, mais le composé mercuriel lui-même n'est pas attaqué. L'iodure de mercurallyle chauffé avec du zinc-éthyle donne la réaction suivante :



D'après M. Zinin, on peut remplacer l'iode de l'iodure de mercurallyle par différents groupes. Avec l'oxyde d'argent, en présence d'alcool, on obtient une liqueur alcaline, mais la réaction est lente et laisse beaucoup de produit non attaqué. La solution, évaporée dans le vide, laisse une masse cristalline soluble dans l'eau et un produit huileux. Si l'on sature la liqueur alcaline renfermant évidemment $\text{Hg}(\text{C}^3\text{H}^5)\text{OH}$ par des acides, on obtient des sels cristallisables. Le chlorure est si peu soluble qu'il se précipite au moment de sa formation.

**Sur quelques dérivés de l'alcool propylique normal,
par M. C. SCHMIDT (1).**

L'alcool propylique sur lequel a opéré l'auteur était de l'alcool de fermentation, distillant de 96 à 99° ; il n'a pas été purifié par le sodium. Son bromure bouillait à 71,5 et son iodure à 100-102°. Le formiate bout à 74° (82-83° d'après MM. Pierre et Puchot).

Sulfocyanate de propyle $\text{C}^3\text{H}^7\text{SCAz}$. Obtenu par le bromure de propyle et le sulfocyanate de potassium, plutôt à froid qu'à chaud. C'est un liquide oléagineux, bouillant à 163°, d'une odeur désagréable.

Le *sulfopropylate de baryum* renferme $(\text{C}^3\text{H}^7\text{SO}^4)_2\text{Ba} + 3\text{H}_2\text{O}$.

La *propylamine* (2) se forme par l'action du bromure de propyle sur l'ammoniaque alcoolique, en même temps que la di- et la tripropylamine. On la sépare par distillation fractionnée ; elle bout à 78-80°. Son chlorhydrate est hygrométrique ; le chloroplatinate $(\text{C}^3\text{H}^7\text{AzH}^2\text{HCl})_2\text{PtCl}_4$ est jaune clair ; le sulfate cristallise difficilement.

(1) *Zeitschrift für Chemie*, t. VI, p. 576 (1870), n° 18.

(2) Déjà décrite par M. O. Mendius, comme dérivée du cyanure d'éthyle, et par M. Silva comme dérivée de l'alcool propylique de fermentation (*Comptes rendus*, t. LXXIX, p. 473). D'après ces chimistes, elle bout à 49-50°.

Cyanure de propyle C^3H^7AzC . C'est un liquide bouillant à 95-100° (plus haut que son isomère le butyronitrile, qui bout à 115-117°); son odeur est repoussante.

Action de l'ammoniaque sur les acides α -chloro- et β -iode-propioniques, par M. W. HEINTZ (1).

On n'a pas encore obtenu les homologues des acides glycolamidiques; l'existence probable d'isomères parmi ces homologues supérieurs a engagé l'auteur à étudier l'action de l'ammoniaque sur les acides chloropropioniques. Il était à prévoir que l'acide chloropropionique, dérivé de l'acide lactique, et qu'on pourrait appeler *acide éthylidène-chloropropionique*, donnerait de l'alanine et deux acides amidés, tandis que l'acide éthylène-chloropropionique donnerait des isomères de ces trois amides.

Action de l'ammoniaque sur l'acide éthylidène-chloropropionique. L'ammoniaque aqueuse bouillante enlève peu à peu tout le chlore à l'acide chloropropionique dérivé de l'acide lactique; les produits de la réaction sont du sel ammoniac, de l'alanine en petite quantité, et surtout de l'acide lactique régénéré. L'auteur a caractérisé l'alanine par sa combinaison cuivrique cristallisable en prismes bleu foncé. Quant aux acides amidés, il ne s'en forme pas.

Si l'on emploie une solution de gaz ammoniac dans l'alcool absolu, la réaction est très-lente; l'auteur l'a terminée en ajoutant un peu d'ammoniaque aqueuse. Après avoir séparé par cristallisation la majeure partie du sel ammoniac formé, il resta un liquide épais, ne donnant pas de précipité par l'acide chlorhydrique et ne contenant, par conséquent, pas d'acide peu soluble, analogue à l'acide triglycolamidique. Les produits de la réaction dans ces circonstances sont un peu d'alanine, de l'acide éthoxypropionique ou éthyle-lactique, et de l'acide lactique, ce dernier provenant évidemment de l'action subséquente de l'ammoniaque aqueuse. La présence de l'acide éthyle-lactique a été caractérisée par l'analyse de son sel de calcium $C^{10}H^{18}CaO^6 + 2H^2O$.

Action de l'ammoniaque sur l'acide éthylène-iodopropionique. L'ammoniaque agit de même sur l'acide β -iodopropionique, qu'il soit en solution aqueuse ou en solution alcoolique; seulement, dans ce dernier cas il se sépare immédiatement de petits cristaux hexagonaux à réaction alcaline. Ces cristaux sont solubles dans l'eau, et leur solution évaporée au bain-marie dégage de l'ammoniaque, laisse un résidu sirupeux

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLVI, p. 25. Octobre 1870.

acide, qui dépose peu à peu des cristaux. Les cristaux primitifs sont un sel ammoniacal d'un acide azoté dont les sels de baryum, de cuivre et de zinc sont incristallisables. Si l'on sature cet acide libre, en solution concentrée, par l'ammoniaque, et qu'on y ajoute ensuite de l'azotate d'argent, on obtient un précipité cristallin renfermant de l'acide azotique. Ce précipité, traité par l'eau bouillante, laisse une poudre blanche qui est encore une combinaison argentique, mais qui ne renferme plus d'acide azotique. C'est du *dilactamdate d'argent* $C^6H^9Ag^2AzO^4$, et l'autre une combinaison d'azotate d'argent et d'acide dilactamidique $C^6H^{10}Ag^2Az^2O^7$.

Les eaux mères d'où s'est déposée cette combinaison argentique, étant évaporées dans le vide et traitées par de l'alcool, laissent un résidu insoluble dans ce liquide et soluble dans l'eau, et qui fournit, par cristallisation dans l'alcool faible et bouillant, des aiguilles qui constituent une seconde combinaison argentique, l'éthylène-alanine-azotate ou éthylène-lactamidazotate d'argent $C^3H^7AgAz^2O^5$.

Dans le traitement de l'acide β -iodopropionique par l'ammoniaque aqueuse, l'auteur a suivi la méthode qu'il a indiquée précédemment pour le traitement de l'acide monochloracétique. L'action est la même qu'avec l'ammoniaque alcoolique, seulement les produits restent en dissolution, et l'on obtient les combinaisons argentiques ci-dessus si, après avoir séparé l'iodure d'ammonium formé (par la litharge), on alcoolise la solution et qu'on y ajoute de l'azotate d'argent. L'auteur s'est assuré que l'alanine qui se forme dans ces conditions, et qu'il nomme éthylène-alanine, n'est pas identique, mais isomérique avec l'alanine ordinaire.

Ainsi, les produits de l'action de l'ammoniaque sur l'acide β -iodopropionique sont l'éthylène-lactamide (éthylène-alanine) et l'éthylène-dilactamide, mais il ne paraît pas se former d'acide éthylène-trilactamique, correspondant à l'acide triglycolamidique.

Sur le diglycolamide-nitrate d'argent, par M. W. HEINTZ (1).

L'acide diglycolamidique forme, avec l'acide azotique, une combinaison soluble et cristallisable. Il forme également une combinaison avec l'azotate d'argent $C^4H^6Ag^2Az^2O^7$ en grands cristaux incolores, lorsqu'on mélange des solutions bouillantes de 1 molécule d'acide diglycolamidique et de 2 molécules d'azotate d'argent; les cristaux se déposent par le refroidissement lent, et les eaux mères, additionnées d'alcool,

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLVI, p. 51. Octobre 1870.

en fournissent une nouvelle quantité. Ces cristaux forment des tables rhomboïdales obliques, allongées, très-volumineuses. Chauffés, ils deviennent bruns et se décomposent; calcinés à l'air, ils laissent de l'argent métallique. Ils sont insolubles dans l'alcool et se décomposent en acide azotique et diglycolamidate d'argent lorsqu'on cherche à les dissoudre dans l'eau; une partie de la combinaison reste cependant dissoute dans l'acide azotique mis en liberté. Cette décomposition donne à penser que la combinaison constitue de l'azotate de diglycolamidate d'argent $C^4H^5Ag^2AzO^4.HAzO^3$. L'hydrogène sulfuré la décompose en donnant de l'azotate diglycolamidique qu'on peut faire cristalliser et dont la solution fournit, avec l'oxyde de plomb, des aiguilles soyeuses de *diglycolamidate de plomb* $C^4H^5PbAzO^4$.

L'auteur n'a pas pu obtenir ce sel, ni avec les sels, de cuivre et de baryum, de combinaisons avec l'acide azotique, correspondantes à la combinaison argentique.

Sur l'acide β -oxypropionique (hydracrylique),
par **M. WISLICENUS** (1).

Le sel de sodium de l'acide β -oxypropionique, dérivé de l'acide β -iodopropionique, fond à $142-143^\circ$, et se concrète de nouveau en une masse cristalline; vers 170° il se boursoufle et perd 1 molécule d'eau, de sorte que le sel qui reste possède la formule de l'acrylate $C^3H^3NaO^2$, avec lequel pourtant il n'est pas identique. Mis ainsi en contact avec de l'eau, il s'échauffe et fournit un sel stable $C^6H^8Na^2O^5$, qui ne perd pas de poids de 100 à 170° et qui ne se transforme de nouveau en $C^3H^3NaO^2$ qu'à une température plus élevée.

Le produit d'addition de l'eau pourrait être regardé comme un dilactate. Chauffé avec de l'acide iodhydrique, il régénère l'acide β -iodopropionique.

Sur deux nouveaux dérivés métalliques de la glycérine,
par **M. P. SCHOTTLENDER** (2).

Lorsqu'on ajoute peu à peu 9 p. de permanganate de potasse cristallisé, dissous dans 80 p. d'eau chaude, dans un mélange bouillant de 80 p. de glycérine de 1,25 de densité et de 88 p. de soude caustique de 1,36 de densité, on obtient un précipité noir qui se transforme aussitôt en un composé rouge écarlate. Si le permanganate est moins concentré, ce précipité se redissout et l'on obtient un liquide violet-noir.

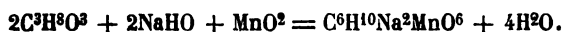
(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. III, p. 243.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLV, p. 230. Août 1870.

La purification du composé rouge présente quelques difficultés à cause de sa facile décomposition par l'eau et par l'acide carbonique de l'air. On y arrive en agitant le mélange refroidi, dans un ballon fermé, avec plusieurs fois son volume d'un mélange de 1 vol. de glycérine et 2 vol. d'alcool à 30 centièmes, puis laissant reposer 48 heures. On décante ensuite et on traite le précipité par un nouveau mélange d'alcool et de glycérine. On achève le lavage par de l'alcool à 90 centièmes jusqu'à ce que le liquide ne passe plus coloré, puis par de l'éther, et l'on sèche.

La matière sèche forme une poudre légère rouge, jaunâtre, à saveur alcaline et légèrement astringente, apparaissant sous le microscope en grains indistinctement cristallins. Chauffée à 160°, elle ne perd pas de poids; à 170-175°, elle se décompose brusquement avec élévation de température et projection de matière; le résidu est formé de carbonate et d'oxalate de sodium, d'oxyde de manganèse et d'une matière charbonneuse partiellement soluble dans l'eau. L'air agit sur cette substance, surtout à la lumière; elle devient peu à peu brune et humide. L'eau la dissout en donnant une solution jaune-rouge qui ne tarde pas à se troubler et à laisser déposer de l'hydrate de peroxyde de manganèse, tandis que la solution renferme de la soude et de la glycérine.

La composition de cette substance se rapproche beaucoup de la formule $(C^3H^5)^2Na^2MnO^6$, et sa production s'explique par l'équation



La nouvelle combinaison paraît dériver d'un hydrate de peroxyde de manganèse jouant le rôle d'un acide, et on peut l'appeler *manganite de diglycérine-sodium*. Elle renferme généralement de la chaux, dont la présence ne paraît être qu'accidentelle.

Ce composé est insoluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme et l'éther acétique, soluble avec une coloration rouge dans la glycérine étendue d'eau, et s'y décompose peu à peu. Cette solution donne des précipités noirs avec le nitrate d'argent et avec le sulfate de cuivre; des précipités bruns avec les sels de plomb et de mercure. Les acides chlorhydrique, sulfurique, azotique la décomposent. L'acide sulfureux la réduit et donne une solution incolore; l'acide oxalique agit d'une manière analogue. La solution dans l'acide tartrique concentré est rouge et n'est pas altérée par la soude.

L'hydrate de peroxyde de manganèse se dissout facilement dans un mélange de 1 molécule de glycérine et de 1 molécule de potasse en solution très-concentrée; la solution est rougerubis et n'abandonne

rien par l'addition d'alcool. On obtient une solution analogue en remplaçant la potasse par la chaux ou la baryte. Avec une solution d'hydrate de strontiane dans la glycérine on obtient une substance jaune.

Pour préparer cette substance, on dissout à chaud 12 gr. d'hydrate de strontiane cristallisé dans 150 gr. de glycérine de 1,25 de densité, et on y ajoute 3 gr. d'hydrate de peroxyde de manganèse. On lave le produit à l'alcool et à l'éther, puis on le sèche. C'est une poudre jaune d'ocre, très-légère, formée de prismes microscopiques, se colorant peu à peu à l'air et devenant humide. L'eau la décompose en peroxyde de manganèse, strontiane et glycérine. La composition de cette substance ne correspond pas à celle du composé sodique; sa formule est



L'auteur la nomme *manganite de triglycérine-strontium*.

Sur l'acide sulfomaléique,
par MM. STRECKER et MESSEL (1).

Les auteurs ont préparé l'acide sulfomaléique par l'action du sulfite neutre de potassium sur l'acide maléique, pour le comparer à l'acide sulfofumarique de M. Credner. Le produit obtenu renferme $C^4H^4O^7SK^2$ et fournit le sel neutre $C^4H^3K^2SO^7 + H^2O$ lorsqu'on le sature par du carbonate de potasse. Le sel neutre donne, avec l'acétate de plomb, un précipité qui, décomposé par H^2S , fournit le sulfomaléate acide $C^4H^5KSO^7$, précipitable par l'alcool et pouvant cristalliser dans ce liquide en petits cristaux transparents. Le sel de calcium obtenu par neutralisation par le carbonate de chaux est un sel acide; le sel neutre s'obtient en neutralisant celui-ci par un lait de chaux. Le sel d'argent $C^4H^3Ag^2SO^7$ est un précipité un peu soluble dans l'eau bouillante, qu'on obtient en ajoutant de l'azotate d'argent au sel potassique acide, neutralisé par l'ammoniaque.

L'acide libre s'obtient en cristaux indistincts lorsque l'on traite le sel d'argent par l'hydrogène sulfuré. Fondu avec de la potasse, il ne donne que de l'acide fumarique.

L'acide sulfosuccinique donne un sel potassique renfermant $3H^2O$. Il donne aussi de l'acide fumarique avec la potasse en fusion. La potasse aqueuse bouillante donne d'abord de l'acide maléique.

Les auteurs concluent de leurs recherches à l'identité des acides sulfomaléique, sulfofumarique et sulfosuccinique.

(1) *Zeitschrift für Chemie*, t. vi, p. 459 (1870), n° 15.

Sur l'acide pyrosulfotartrique, par M. Th. WIELAND (1).¹

Lorsqu'on fait bouillir pendant plusieurs heures 1 mol. de sulfite neutre de potassium avec 1 mol. d'acide itaconique en solution assez concentrée, il se forme du *pyrosulfotartrate de potassium*, qui est sirupeux lorsqu'on évapore la solution, et qui est gommeux lorsqu'on le précipite par l'alcool. Les *sels de baryum* et de *plomb* sont des précipités gélatineux, se desséchant en une masse vitreuse. Le *sel de calcium* $(C^5H^5SO_7)^2Ca^3 + 7H^2O$ est cristallisable, soluble dans l'eau bouillante, peu soluble à froid. Ce sel perd 5 molécules d'eau à 110°, une autre à 160°, et la dernière enfin à 180°. A 190-200° le sel brunit et se décompose.

L'*acide libre* préparé par ce sel de calcium et l'acide oxalique est cristallin, très-soluble dans l'eau; mais il n'a pas encore été obtenu à l'état de pureté. Par une saturation partielle par le carbonate de potasse ou l'ammoniaque, on obtient des sels mamelonnés acides, solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool faible, insolubles dans l'alcool fort.

Les sels de fer, de cuivre, de mercure, de zinc, ne précipitent pas le sel de potassium.

Le sulfite de potassium, en agissant sur les acides citraconique et mésaconique, donne un acide qui paraît tout à fait identique avec le précédent.

Lorsqu'on fond l'acide pyrosulfotartrique, préparé par l'un des trois acides itaconique, citraconique, mésaconique, avec de la potasse, on obtient un acide $C^5H^5O^5$, qui paraît identique avec l'*acide oxyprotartrique* de M. Simpson. Cet acide forme des cristaux solubles dans l'eau froide, peu solubles dans l'alcool et dans l'éther; ses solutions neutres sont précipitées par les sels de cuivre. Son sel d'argent $C^5H^5O^5Ag^2 + H^2O$ perd son eau à 60° et se décompose déjà à 100°.

Sur quelques dérivés de l'acide aspartique, par M. Eug. SCHAAAL (2).

On peut obtenir de l'asparagine par l'acide aspartique en traitant l'éther acide de ce dernier par l'ammoniaque concentrée. L'éther aspartique acide, obtenu par le sel acide d'argent et l'iodure d'éthyle, est cristallisable et sans action sur la lumière polarisée.

Lorsqu'on chauffe de l'asparagine au bain-marie avec un excès d'acide chlorhydrique concentré, qu'on évapore à sec et qu'on chauffe, qu'on

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLVII, p. 34. Janvier 1871.

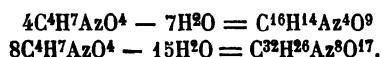
(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLVII, p. 24. Janvier 1871.

porte la masse desséchée, pendant dix heures, à 120° dans un courant d'acide carbonique, puis à 140° et finalement vers 200°, jusqu'à expulsion de toutes vapeurs acides, elle se transforme en deux substances, l'une peu soluble dans l'eau, l'autre insoluble. Cette dernière se forme surtout lorsque la température s'est élevée peu à peu et qu'elle s'est maintenue pendant plusieurs jours.

La substance peu soluble renferme $C^{16}H^{14}Az^4O^9$. Sa solution ammoniacale donne avec l'azotate d'argent un précipité qui renferme sensiblement 1 atome d'argent pour 16 atomes de carbone.

La substance insoluble a pour composition, après l'action de l'eau, $C^{32}H^{26}Az^8O^{17} + 12H^2O$; elle devient anhydre à 100-120°. Elle se dissout aisément dans l'ammoniaque, ainsi que la précédente, et cette solution donne, avec la baryte, un précipité peu soluble dont l'analyse n'a conduit à aucune formule simple. Par une ébullition prolongée des solutions ammoniacales de ces deux corps avec la baryte, on obtient de nouveau de l'acide aspartique.

L'auteur considère ces deux substances comme des anhydrides de l'acide aspartique :



La solution ammoniacale de la substance insoluble dans l'eau est inactive sur la lumière polarisée; il en est de même de l'acide aspartique régénéré par l'action de la baryte bouillante. Le sel de cuivre de cet acide se décompose déjà à 130°, tandis que, d'après M. Dessaignes, l'aspartate de cuivre peut supporter sans altération une température de 160°. Les sels de zinc et de cadmium n'ont pas été obtenus cristallisés.

Sur les divers acides valérianiques,
par **MM. ERLENMEYER** et **C. HELL** (1).

L'acide valérianique naturel est inactif sur la lumière polarisée, et identique avec celui qu'on obtient par l'oxydation de l'alcool amylique inactif et avec celui dérivé du cyanure isobutylique. Ces acides donnent un sel de baryum facilement cristallisable.

L'acide dérivé de l'alcool amylique actif et celui qui résulte de l'oxydation de la leucine naturelle sont actifs; la densité est un peu plus forte et le point d'ébullition moins élevé que ceux de l'acide inactif. Le sel barytique est amorphe.

L'acide actif chauffé à 200° avec quelques gouttes d'acide sulfurique

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. III, p. 899 (1870), n° 17.

se charbonne en partie et se transforme en un acide inactif, dont les propriétés sont restées les mêmes que celles de l'acide actif; son sel barytique est également amorphe. Les auteurs en tirent la conséquence que d'une différence de propriétés optiques on ne peut pas conclure à une différence de constitution chimique.

Sur les acides obtenus par oxydation de l'alcool butylique de fermentation, par M. E. ERLENMEYER (1).

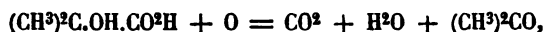
Michaelson avait obtenu par cette oxydation de l'acide butyrique, mélangé d'acide propionique; mais l'auteur fit voir plus tard qu'il se forme en effet de l'acide butyrique (isobutyrique) et de l'acide acétique. Ce dernier se forme par l'oxydation de l'acide isobutyrique lui-même, comme l'auteur vient de s'en assurer, et cette oxydation distingue l'acide isobutyrique de l'acide butyrique normal.

Synthèse de guanidines substituées, par M. E. ERLENMEYER (2).

La guanidine peut se produire par l'action du sel ammoniac sur la cyanamide. L'auteur a pu préparer de même la phényl-, la tolyl- et la méthylguanidine en remplaçant le sel ammoniac par le chlorhydrate de la base correspondante. La méthylguanidine, ou méthyluramine, ne diffère pas de celle qu'on obtient par la créatine et la créatinine (Dessaignes, Neubauer); seulement, le chloroplatinate qui, d'après de Sénarmont, cristallise en rhomboédres, a été obtenu cristallisé dans le système clinorhombique. Dessaignes avait obtenu ce sel en prismes aplatis.

Sur les acides oxy-isocaprylique et oxy-isovalérianique et sur la dipseudopropylacétone, par M. W. MARKOWNIKOW (3).

L'acide oxy-isobutyrique, obtenu par l'acide bromisobutyrique, est identique avec l'acide diméthylloxalique de MM. Frankland et Duppa. Si sa formule est $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\cdot\text{CO}_2\text{H}$, il doit donner par oxydation :



et c'est ce qui a lieu en effet. Pour vérifier ce fait sur un acide de la série *pseudo* et obtenir ainsi une acétone à *pseudo*-radical, l'auteur a

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. III, p. 897 (1870), n° 17.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. III, p. 896 (1870), n° 17.

(3) *Zeitschrift für Chemie*, t. VI, p. 516 (1870), n° 17.

fait agir 2 molécules d'iodure pseudopropylique sur 1 molécule d'éther oxalique, en présence du zinc, d'abord à la température ordinaire, puis au bain-marie. Il a ensuite étendu d'eau, ajouté de l'acide chlorhydrique et distillé. Ce qui passa à 180-205° fut porté à l'ébullition pendant 6 heures avec une lessive faible de potasse. Après une nouvelle rectification, la majeure partie du produit passait de 198 à 200°.

Oxyisocaprylate d'éthyle $C^8H^{15}(C^2H^5)O^3$. Liquide épais, jaunâtre, sentant légèrement le moisi, bouillant à 202-204° (corrigé). La potasse ne l'attaque pas à 130°. La baryte le saponifie à 160°, la potasse alcoolique à 100°.

L'acide oxy-isocaprylique obtenu en décomposant par HCl le sel potassique obtenu par la saponification de l'éther précédent, cristallise en fines aiguilles ou en prismes aplatis transparents, peu solubles dans l'eau froide, solubles dans l'alcool et dans l'éther. Il fond sous l'eau et se volatilise avec la vapeur d'eau. Sec, il fond à 110-111° et peut se maintenir en surfusion jusqu'à 80°. Chauffé plus fort, il se sublime en longues aiguilles.

Le sel barytique $(C^8H^{15}O^3)_2Ba + 3H_2O$ cristallise dans l'eau bouillante en petites aiguilles efflorescentes; le sel de calcium est soluble et cristallise mal; le sel de zinc forme un précipité floconneux.

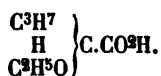
Acide oxy-isovalérianique (pseudopropyl-hydroxalique)



C'est un produit intermédiaire de la préparation précédente et qui se trouve dans la potasse faible qui a servi à purifier l'éther oxy-isocaprylique; on sature cette solution par de l'acide sulfurique et on l'agite avec de l'éther qui, évaporé à sec, laisse un résidu sirupeux se concrétant peu à peu. Le sel de baryum $(C^5H^9O^3)_2Ba$ se précipite par l'addition d'alcool fort à sa solution aqueuse. Il cristallise en mamelons indistincts et efflorescents. Le sel d'argent $C^5H^9O^3.Ag$ est peu soluble dans l'eau bouillante, qui l'abandonne en dendrites. Le sel de zinc est peu soluble. Cet acide paraît identique avec celui que MM. Fittig et Clark ont obtenu de l'acide bromovalérianique (1).

Indépendamment de ces deux acides, l'action de l'iodure pseudopropylique sur l'éther oxalique donne un troisième éther, passant dans les premières portions de la distillation. Cet éther, saponifié par la baryte à 160°, fournit un sel qui donne un acide cristallisable en aiguilles blanches, sublimables au-dessous de 100°, fusibles à 91-92°. C'est peut-être l'acide amyléthylhydroxalique :

(1) *Bulletin de la Société chimique*, t. VI, p. 335.

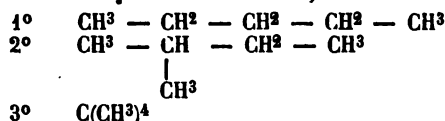


Dipseudopropylacétone (C^3H^7) ^2CO . On l'obtient en chauffant une solution de 3 p. d'acide oxy-isocaprylique avec 2 p. de bichromate et 3 p. d'acide sulfurique et de l'eau, puis distillant avec la vapeur d'eau et ajoutant du sulfate de soude au liquide distillé pour en séparer l'acétone qu'on rectifie. C'est un liquide d'une forte odeur acétonique, un peu soluble dans l'eau, bouillant à 123-125° et ne se combinant pas avec le bisulfite de soude.

L'acide oxy-isocaprylique, chauffé à 100° avec IH , fournit plusieurs iodures, parmi lesquels paraît se trouver l'iodure isopropylique.

Sur les hydrocarbures C^5H^{12} , par M. L'WOW (1).

Il peut exister trois hydrocarbures C^5H^{12} , ce sont :



Le second seulement, dérivé de l'alcool amylique, est bien connu. L'auteur a préparé le troisième, le *tétraméthylformène*, d'après l'équation $2\text{C}(\text{CH}^3)^3\text{I} + \text{Zn}(\text{CH}^3)^2 = 2\text{C}(\text{CH}^3)^4 + \text{ZnI}^2$. La réaction a lieu avec élévation de température lorsqu'on ajoute goutte à goutte du zinc-méthyle à de l'iodure de butyle tertiaire (de triméthylcarbinol). On lave le gaz dans HCl et on le dissout dans l'alcool, qu'on étend ensuite d'eau en dirigeant le gaz qui se dégage de nouveau dans un récipient refroidi, où il se condense en un liquide incolore, très-mobile, bouillant à + 9°,5 et se concrétant à - 20°, ce qui le distingue de l'hydrure d'amyle. Il est à remarquer que d'autres combinaisons fortement méthylées se concrètent de même avec facilité, tels sont le triméthylcarbinol, l'oxalate de méthyle, la tétraméthylbenzine. Densité de vapeur trouvée = 2,495; densité théorique = 2,493.

On devra également obtenir le tétraméthylformène par l'action du zinc-méthyle sur le méthylchloracétol $\text{CH}^3 - \text{CCl}^2 - \text{CH}^3$ (2).

Recherches sur les acides sorbique et parasorbique, par MM. J. BARRINGER et R. FITTIG (3).

L'acide sorbique, découvert par M. Hofmann, est, par sa compo-

(1) *Zeitschrift für Chemie*, t. vi, p. 520 (1870), n° 17.

(2) MM. Friedel et Ladenburg ont obtenu un hydrocarbure analogue, le diméthyl-diéthylformène, par l'action du zinc-éthyle sur le même dérivé de l'acétone. (*Compte rendu*, t. LXIII, p. 1083.)

(3) *Zeitschrift für Chemie*, t. vi, p. 425 (1870), n° 1.

tion, homologue avec les acides $C^7H^{2n-4}O^2$ obtenus par M. Bayer par soustraction d'hydrogène aux acides de la série oléique. Les auteurs ont voulu s'assurer si cette homologie existait réellement; ils ont repris l'étude de l'acide sorbique et confirmé la plupart des faits signalés par M. Hofmann. Seulement, cet acide ne distille pas sans décomposition; il commence à bouillir à 225° et passe en partie sans altération, mais une portion se transforme en une masse brune résineuse; en outre il passe de l'acroléine à la distillation. L'acide sorbique distille aisément avec la vapeur d'eau.

Action de l'hydrogène. L'amalgame de sodium transforme très-facilement l'acide sorbique en un acide $C^7H^{2n-2}O^2$ isomère avec les acides pyrotérébique et éthylcrotonique $C^6H^{10}O^2$; les auteurs le nomment *acide hydrosorbique*. C'est un liquide incolore, d'une odeur rappelant la sueur, peu soluble dans l'eau; sa densité, à 19° , est égale à 0,969. Il bout à 201° (corrigé, à $204^\circ,5$) et ne se concrète pas à -18° . Le *sel de calcium* $(C^6H^9O^2)_2Ca + H^2O$ forme des groupes d'aiguilles solubles dans l'eau. Le *sel de baryum*, également soluble, est en belles aiguilles soyeuses; il est anhydre. Le *sel de cuivre* forme un précipité vert-bleu, perdant déjà de l'acide à 100° et fondant à $180-185^\circ$. Le *sel d'argent* $C^6H^9O^2.Ag$ est un précipité blanc, brunissant à 90° . L'*éther hydrosorbique* $C^6H^9O^2.C^2H^5$ est un liquide incolore, peu soluble dans l'eau, d'une odeur de fruits, bouillant à $166-167^\circ$.

Le brome agit sur l'acide hydrosorbique, donnant un produit épais qui constitue un dibromure, ne distillant pas sans décomposition et donnant de l'acide sorbique par l'action de la potasse alcoolique, en fournissant en même temps un acide bromé, sans doute l'acide hydrobromosorbique.

A 180° , l'acide hydrosorbique n'est pas attaqué par la potasse, tandis que l'acide éthylcrotonique se dédouble en acides butyrique et acétique. Si l'on chauffe plus fort, il se forme de l'acide butyrique et de l'acide carbonique.

Action du brome sur l'acide sorbique. L'acide sorbique absorbe facilement 4 atomes de brome en donnant un produit solide, qui est un tétrabromure, et un produit liquide (sans doute du dibromure). Le premier $C^6H^6Br^4O^2$, purifié par plusieurs expressions et cristallisations dans l'alcool, forme de gros cristaux transparents, paraissant appartenir au système clinorhombique. Il est très-peu soluble dans l'eau bouillante, d'où il se dépose en aiguilles déliées. Il fond à $178-179^\circ$. Si la potasse alcoolique agit sur ce tétrabromure en enlevant $4HBr$, on

doit arriver à l'homologue de l'acide benzoïque $C^6H^4O^2$; les auteurs étudient cette question.

L'acide appelé *parasorbique* fournit de l'acide hydrosorbique identique avec le précédent, et les auteurs pensent qu'il constitue simplement de l'acide sorbique impur.

Recherches sur l'essence de rue, par M. Ad. GIESECKE (1).

Il existe encore certaines divergences entre les données relatives aux propriétés de l'essence de rue. Quant à sa constitution, on l'envisage généralement avec M. Strecker comme du méthylcaprinol



S'il en est ainsi, elle doit donner de l'acide pélargonique $C^9H^{18}O^2$ par oxydation, et en effet Gerhardt et d'autres ont observé ce fait; néanmoins Harbrodt dit avoir obtenu de l'acide caprique en l'oxydant par l'acide chromique. L'auteur a repris cette question, qui du reste a été tranchée synthétiquement par MM. Gorup-Besanez et Grimm (2) qui lui ont trouvé la constitution indiquée.

La séparation de l'acétone C^4H^8O , de l'essence de rue, par le bisulfite n'est pas avantageuse; l'auteur préfère soumettre l'essence à des distillations fractionnées. Il a obtenu ainsi, avec 500 grammes d'essence, 300 grammes d'un produit passant à 225-226° et renfermant exactement C^4H^8O . Sa densité à 20° est égale à 0,8268. Ce produit est incolore et limpide, il présente une fluorescence violet-bleu. Il se concrète à + 6° et fond de nouveau à 15°.

Traité par un mélange d'acide sulfurique et de bichromate de potasse, il n'a fourni que de l'acide pélargonique et de l'acide acétique, et non de l'acide caprique comme l'avait indiqué M. Harbrodt. L'acide pélargonique a été caractérisé par les sels de calcium, de baryum, de cuivre et d'argent. Cette réaction confirme la constitution de l'essence de rue, qui est une acétone.

Action de l'hydrogène sur l'essence de rue. La transformation des acétones en alcools secondaires correspondants par fixation d'hydrogène est difficile. L'auteur a introduit du sodium coupé en morceaux dans de l'essence de rue à laquelle on avait ajouté une quantité d'alcool insuffisante pour la dissoudre. Le produit, soumis à la distillation, passe en majeure partie de 228 à 233° et laisse un résidu cristallin,

(1) *Zeitschrift für Chemie*, t. vi, p. 428 (1870), n° 14.

(2) *Bulletin de la Société chimique*, t. xiv, p. 398.

bouillant à une température élevée, probablement une espèce de pinakone; l'acétone non attaquée fut enlevée par un traitement au bisulfite de soude, et l'alcool formé fut séparé par l'éther. L'alcool undécylique secondaire $C^{11}H^{24}O = CH^3.CH(OH)-C^9H^{19}$, ainsi obtenu, est un liquide incolore, de la consistance de la glycérine, insoluble dans l'eau. Il bout à 228-229°; sa densité est 0,8268. Traité par le phosphore et le brome, il fournit un bromure se décomposant par la distillation en acide bromhydrique et en un hydrocarbure, l'undécylène bouillant à 192-193°.

Action de PCl^5 sur l'essence de rue. On obtient le chlorure $C^{11}H^{22}Cl^3$, bouillant à 270° en se décomposant et finissant par donner le chlorure $C^{11}H^{21}Cl$, bouillant à 221-223°. Ce dernier, traité par la potasse alcoolique, à 130°, fournit un hydrocarbure liquide, de la série de l'acétylène, qui bout à 198-202°.

Sur la synanthrose, nouvel hydrate de carbone des synanthérées,
par M. O. POPP (1).

Toutes les synanthérées renferment, surtout à l'état de maturité, un sucre particulier accompagnant l'inuline et que l'auteur nomme synanthrose. Les tubercules de *dahlia variabilis* et d'*helianthus tuberosus* en contiennent le plus, et se prêtent le plus facilement à son extraction. On en extrait le suc, que l'on précipite par le sous-acétate de plomb; on filtre, on précipite l'excès de plomb par l'hydrogène sulfuré, et, après avoir neutralisé par la magnésie, on évapore la liqueur filtrée au bain-marie. Le résidu sirupeux est ensuite traité par de petites quantités d'alcool jusqu'à ce qu'une solution de ce résidu ne produise plus d'action sur la lumière polarisée. Le résidu évaporé à sec est amorphe, à cassure conchoïde opaque et d'un jaune brunâtre. Pour le dessécher et en séparer ce qu'il y reste d'inuline, il fut traité à plusieurs reprises par de petites quantités d'alcool étendu d'eau. Les solutions alcooliques, décolorées par du noir animal, furent versées dans de l'alcool absolu additionné d'éther; la synanthrose se précipite ainsi complètement à l'état d'une masse volumineuse blanche et amorphe. Celle-ci, séchée dans le vide, est déliquescente à l'air, soluble dans l'eau et dans l'alcool faible, peu soluble dans l'alcool absolu, insoluble dans l'éther.

La synanthrose est inactive sur la lumière polarisée; après l'action des acides, elle est lévogyre par suite d'un dédoublement en dextrose

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLVI, p. 181. Novembre 1870.

et lévulose ; elle n'agit pas sur le tartrate cupropotassique, si ce n'est après une ébullition prolongée. Elle n'est pas directement fermentescible, mais éprouve d'abord par l'action de la levûre le dédoublement en dextrose et lévulose.

La potasse ne brunit pas la synanthrose à froid ; l'acide sulfurique la noircit ; elle réduit à chaud le nitrate d'argent, et le nitrate mercurieux à froid. La chaux et la baryte ne la précipitent pas ; mais par l'addition d'alcool au mélange, il y a précipitation. L'analyse de la synanthrose conduit à la formule $C^{12}H^{22}O^{11}$. Le pouvoir rotatoire de la synanthrose intervertie est $(\alpha) = -54^{\circ},09$. La synanthrose retient énergiquement une molécule d'eau et paraît également former un alcoolate avec une molécule d'alcool.

On obtient un synanthrosate de baryum $C^{12}H^{18}Ba^2O^{11}$ sous la forme d'un précipité volumineux, soluble dans l'eau, lorsqu'on ajoute de la baryte à une solution alcoolique de synanthrose. Le sous-acétate de plomb forme, avec la même solution alcoolique, un précipité gélatineux, soluble dans l'acide acétique et dans un excès de sous-acétate de plomb ; ce précipité renferme $C^{12}H^{18}Pb^2O^{11}$.

La synanthrose précipite le nitrate mercurique et le nitrate d'argent à froid ; ce dernier précipité se réduit par la dessiccation.

La synanthrose empêche la précipitation de l'oxyde de cuivre, de l'oxyde de fer et de l'oxyde de chrome par les alcalis.

L'acide azotique étendu la transforme à chaud en acide oxalique ; le mélange d'acides azotique et sulfurique concentrés la transforme en un produit nitré explosible.

Une action prolongée des acides minéraux étendus transforme la synanthrose en acide glucique.

La synanthrose a une saveur fade, non sucrée ; après son intervention sa saveur est devenue au contraire sucrée.

Sur l'inulotide, modification soluble de l'inuline,
par **M. O. POPP** (1).

Le suc des tubercules de dahlia ou d'*helianthus tuberosus*, pris avant la maturité, étant précipité par le sous-acétate de plomb, donne une solution filtrée qui, après 6 à 12 heures, laisse déposer un précipité d'apparence cristalline. Ce précipité lavé à l'eau et à l'alcool faible forme, après dessiccation, une masse amorphe analogue à l'amidon, soluble dans l'eau chaude, insoluble dans l'alcool, et présentant

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLVI, p. 190. Novembre 1870.

en général les caractères de l'inuline, dont elle diffère par une plus grande solubilité dans l'eau.

Cette modification de l'inuline, que l'auteur nomme *inuloïde*, possède le même pouvoir rotatoire que l'inuline. Pour l'inuloïde hydratée $C^{12}H^{10}O^5 + H^2O$ le pouvoir rotatoire fut trouvé $(\alpha) = - 30^5$, et pour le même produit séché à 110° , $(\alpha) = - 34^5$. Après l'action des acides on trouve $(\alpha) = - 79^\circ$.

L'inuloïde ne réduit pas le tartrate cupro-potassique. L'ébullition avec l'eau la transforme en une masse gommeuse soluble; à la longue elle se transforme en lévulose, transformation qui est beaucoup plus rapide à 120° ou par l'action des acides étendus. Elle paraît former avec l'acide sulfurique un acide conjugué. Elle n'est pas précipitée par les acétates de plomb; elle réduit le nitrate d'argent ammoniacal. Le sulfate basique de cuivre la dissout et la solution laisse déposer à l'ébullition une combinaison d'oxyde de cuivre et d'inuloïde



décomposable par l'eau bouillante. L'iode ne la colore pas. La baryte la précipite en présence de l'alcool en donnant la combinaison



L'inuloïde renferme une molécule d'eau qu'elle perd à 105° . Elle commence à brunir à 135° .

L'inuloïde ne diffère de l'inuline que par sa solubilité dans l'eau qui est deux fois plus considérable : 100 parties d'eau à 20° dissolvent 1 partie 895 d'inuloïde. Physiologiquement, ces deux principes présentent au contraire une grande divergence, car l'inuline n'est plus susceptible de participer aux phénomènes vitaux de la plante, ayant été déposée dans les cellules, où elle est en quelque sorte emmagasinée. L'inuloïde, au contraire, est probablement destinée à se transformer en inuline.

Formation de la pyrocatéchine par les hydrates de carbone, notamment par la cellulose, par M. F. HOPPE-SEYLER (1).

M. Pettenkofer a trouvé de la pyrocatéchine dans le vinaigre de bois et a reconnu, en outre, qu'elle résulte de la décomposition de la cellulose; la paille et le papier lui ont fourni le même produit. L'auteur a cherché à préciser ces faits. Du papier chauffé à 210° dans un courant d'acide carbonique n'a fourni que de l'eau, avec des traces d'acide formique, mais sans pyrocatéchine. Le papier Berzelius, dans ces condi-

tions, ne se colore que lentement; il conserve sa texture, mais devient seulement un peu cassant. Mais si l'on opère à 200° en présence de l'eau, il brunit fortement, l'eau se colore en jaune et tient en suspension des écailles brillantes et des pellicules brunes. A l'ouverture des tubes il se dégage des gaz (surtout CO²), et si l'on distille il passe de l'acide formique, tandis que le résidu renferme de la pyrocatéchine.

L'amidon, le sucre, le sucre de lait, chauffés à 280° avec de l'eau, se comportent de même: la production de gaz est plus abondante et celle de la pyrocatéchine plus faible, mais elle ne fait jamais défaut.

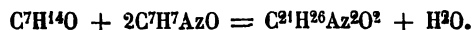
On peut penser que cette action de l'eau, qui est énergique à 200°, se produit aussi, mais lentement, à la température ordinaire, et qu'elle contribue à la formation de l'humus, ainsi qu'à la digestion des matières celluloses, par un séjour prolongé dans l'estomac et les intestins des herbivores.

Sur la présence de la cholestérine dans le suint,
par M. Er. SCHULZE (1).

Les expériences de M. Hartmann (2) ont rendu probable la présence de la cholestérine dans le suint: l'auteur est parvenu à isoler la cholestérine et en a constaté les principaux caractères. Il a rencontré en même temps une autre substance, qui n'est pas un éther composé de la cholestérine, et dont il continue l'étude.

Combinaisons de quelques aldéhydes avec les amides,
par M. L. MEDICUS (3).

Œnanthylidène-dibenzodiamide C²¹H²⁶Az²O². Elle se forme lorsqu'on chauffe 1 mol. d'œnanthol avec 2 mol. de benzamide:



Si l'on chauffe trop longtemps, le rendement est plus faible, par suite, sans doute, d'un dédoublement partiel. Le produit se dépose de l'alcool bouillant en une masse floconneuse cristalline, insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'éther. Il fond sans décomposition à 128°. Il est neutre; la potasse, même bouillante, ne le décompose pas. L'acide chlorhydrique bouillant le dédouble en œnanthol et benzamide.

Le composé nitré correspondant C²¹H²⁴Az²O⁶ s'obtient en remplaçant la benzamide par la nitrobenzamide. Il se comporte comme le précédent

(1) *Zeitschrift für Chemie*, t. VI, p. 453 (1870).

(2) P. Hartmann: sur le suint de la laine de mouton. *Inaugural dissertation*. Göttingue, 1868.

(3) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLVII, p. 44. Janvier 1871.

vis-à-vis des dissolvants. Il fond à 170°; le sulfure ammonique le transforme en dérivé amidé.

Benzylidénoxamide $C^2H^2(C^7H^6)Az^2O^2 + 1/2H^2O$. On l'obtient en chauffant l'aldéhyde benzoïque, non avec l'oxamide, mais avec l'oxaméthane (2 mol.). On chauffe pendant quatre à cinq heures à 150°. Il se dégage de l'eau, de l'acide carbonique et un liquide volatil léger non miscible à l'eau; le résidu renferme de l'oxamide, de l'éther oxalique, de la benzylidénoxamide et une base. On agite avec de l'éther pour enlever l'aldéhyde benzoïque non modifiée, on dissout dans l'alcool bouillant, on filtre pour séparer l'oxamide, on évapore à sec et on reprend par de l'alcool étheré qui laisse la benzylidénoxamide, qu'on fait finalement cristalliser dans l'eau bouillante. Elle cristallise dans l'alcool en aiguilles soyeuses, et dans l'eau en lamelles brillantes et fragiles. A 100°, elle perd son eau de cristallisation, commence à se décomposer à 200° et ne fond que plus haut en se décomposant entièrement. La potasse bouillante la dédouble facilement, l'acide chlorhydrique beaucoup plus lentement.

Sur une nouvelle classe d'alcools, par M. C. GRAEBE (1).

Il manque encore dans la série d'oxydation des hydrocarbures une classe de corps jouant à la fois le rôle d'alcool et le rôle d'aldéhyde, ou d'acétone, c'est-à-dire renfermant $COCH^2(OH)$. L'aldéhyde et l'acétone ordinaires, d'après ce que l'on sait de leurs dérivés chlorés et bromés, ne devaient pas se prêter à cette recherche; l'auteur a préféré employer l'acétylphényle (acétophénone) $C^6H^5.COCH^3$, et est arrivé à un résultat satisfaisant.

Lorsqu'on fait passer un courant de chlore dans l'acétylphényle bouillant et qu'on fractionne les produits, on obtient le *chloracétylphényle* (2) [chlorométhylbenzol] $C^6H^5.COCH^2Cl$ à l'état d'un composé incolore, fusible à 41° et bouillant à 246°. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther, et cristallise en tables dans l'alcool faible. Son odeur irrite vivement les yeux. La lumière le colore rapidement en vert. Ce qui montre que ce composé renferme le chlore dans la chaîne latérale, c'est qu'il donne de l'acide benzoïque exempt de chlore par l'oxydation.

L'eau bouillante ne l'altère pas; mais si l'on opère sous pression, il se forme de l'acide chlorhydrique et un corps solide bouillant à une

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. iv, p. 34 (1871), n° 1.

(2) A froid on obtiendrait sans doute son isomère l'*acétylchlorophényle* $C^6H^4Cl.COCH^3$.

haute température. L'acétate de potasse, en solution alcoolique, le transforme à l'ébullition en un éther acétique. Le carbonate de soude ou l'hydrate de plomb, en présence de l'eau, lui enlèvent également le chlore et donnent, entre autres produits, l'alcool acétylphénylique.

Acétate acétylphénylique $C^6H^5COCH^2(OC^2H^3O)$. Obtenu comme on vient de le voir, il fond à 44° et bout à 270° . Par solidification, ou par cristallisation dans l'alcool faible, il se dépose en grandes tables rhomboïdales, insolubles dans l'eau. Son odeur est aromatique et agréable, s'il est entièrement privé de chlorure; il ne se colore pas à la lumière.

L'alcool acétylphénylique $C^6H^5COCH^2(OH)$ s'obtient par le chlorure ou par l'action de la potasse alcoolique sur l'acétate; mais, dans les deux cas, il se forme tant de produits accessoires, que l'auteur n'a pas encore pu l'obtenir à l'état de pureté. C'est un composé d'une odeur agréable, insoluble dans les alcalis.

Sur quelques transformations du phénol, par M. L. BARTH (1).

On a fait fondre du phénol cristallisé avec un excès de potasse, et l'on a vu se manifester au bout de quelque temps une vive réaction, avec dégagement d'hydrogène. La masse est devenue jaune brunâtre. Lorsqu'elle eut atteint une consistance sirupeuse épaisse, on cessa de chauffer, on la reprit par l'eau et on agita la solution avec de l'éther, après l'avoir saturée par un acide. Cette solution éthérée fut ensuite agitée avec une solution aqueuse de carbonate d'ammoniaque. Les deux couches ayant été séparées, on neutralisa de nouveau la couche ammoniacale pour l'agiter avec de nouvel éther. On eut ainsi deux solutions éthérées; la seconde fournit par l'évaporation des cristaux qui furent purifiés par cristallisation dans l'eau, décoloration par la chaleur, etc. On obtint ainsi d'abord des cristaux présentant tous les caractères de l'*acide salicylique*, puis les eaux mères de ceux-ci en fournirent d'autres qui se trouvèrent être de l'*acide oxybenzoïque*. Le rendement total de ces acides n'est guère que 1 % du phénol employé.

L'autre solution éthérée, privée des acides par le carbonate d'ammoniaque, laissa à l'évaporation une huile épaisse qui fut rectifiée.

Les portions distillant au-dessous de 200° sont du phénol presque pur (la moitié environ du phénol employé). A partir de 200° il distille encore du phénol, mélangé d'un corps moins volatil; à 340° il passe une huile jaune qui par le refroidissement se prend en une masse poisseuse (15 % du phénol employé); à une température plus élevée, on

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLVI, p. 93. Octobre 1870.

recueille encore une portion brune et il reste finalement un charbon poreux. La portion moyenne dissoute dans la soude et agitée avec de l'éther se dissout en grande partie dans ce liquide, qui l'abandonne à l'état d'une huile jaunâtre distillant de 340 à 350°, d'une odeur faiblement aromatique, un peu soluble dans l'eau ; sa solution est colorée comme le phénol par le chlorure ferrique, et donne un précipité floconneux avec l'acétate de plomb. La composition de ce corps correspond à la formule $C^{12}H^{10}O^2$, qui est celle d'un *diphénol*. Les dérivés nitrés et bromés de ce corps sont amorphes. Le sulfo sel de baryum est gommeux.

Il se combine à la potasse (l'éther n'enlève pas le diphénol à cette solution comme à la solution sodique), et cette combinaison solide, traitée à 120-130° par l'iodure de méthyle, fournit une nouvelle combinaison qui est enlevée par une agitation avec de l'éther et qui, après séparation de ce dernier, reste à l'état d'un liquide bouillant de 310 à 320° et renfermant $C^{14}H^{14}O^2$; cette formule est celle d'un *dianisol*. Lorsqu'on abandonne cette huile à elle-même elle se remplit peu à peu de cristaux qui constituent une modification isomérique du dianisol liquide. Ce sont des octaèdres à base carrée, fusibles à 146°, insolubles dans l'eau, dans l'éther froid et dans l'alcool.

Le dianisol liquide donne un dérivé bromé amorphe et un dérivé nitré en cristaux confus. La modification solide donne également un dérivé bromé amorphe et un dérivé nitré cristallisé en belles aiguilles feutrées.

Pensant que l'acide oxybenzoïque formé par l'action de la potasse sur le phénol pouvait résulter de la présence d'un peu de crésol, l'auteur a soumis à la même expérience le phénol ayant échappé à la réaction et a toujours obtenu les mêmes résultats.

Voici comment on peut expliquer la réaction de la potasse sur le phénol. Une partie de celui-ci est oxydée, avec destruction complète de la chaîne fermée, tandis qu'il se produit dans une autre portion une lacune par le départ d'un atome d'hydrogène. Cet hydrogène est remplacé par le groupe CO.O auquel s'ajoute un atome de potassium, et l'on a ainsi de l'acide oxybenzoïque ou de l'acide salicylique, suivant la position de l'hydrogène éliminé. Le remplacement de l'hydrogène éliminé peut aussi se faire plus facilement par un autre reste C^6H^5O , pour donner deux modifications isomériques de diphénol (c'est peut-être la portion que l'éther n'enlève pas à la soude qui constitue la seconde modification).

Action du cyanure de potassium sur la bromonitrobenzine,
par **M. V. DE RICHTER** (1).

Dans l'intention de passer de la série de la benzine à celle du toluène, l'auteur a d'abord cherché à faire agir sur la parabromonitrobenzine, dissoute dans le xylène, le sodium et l'acide carbonique. L'expérience ayant échoué, il a cherché à éliminer le brome par le cyanure de potassium ; mais la réaction se produisit dans un tout autre sens ; il y a substitution de CAz à AzO², qui est éliminé à l'état d'azotite de potassium. En opérant à 180-200° avec du cyanure de potassium pur, en solution alcoolique, il se produit un sublimé de carbonate d'ammoniaque et il se dégage beaucoup d'ammoniaque quand on ouvre les tubes. Il paraît se former deux acides, l'un presque insoluble dans l'eau, fusible et sublimable à 220° ; l'autre très-soluble, fusible vers 140°. L'auteur s'explique la production de l'ammoniaque par l'action d'une partie du cyanure de potassium sur l'azotite de potassium formé, réaction qu'il a constatée par une expérience directe.

Nouveaux dérivés de la résorcine, par M. P. WESELSKY (2).

L'acide azoteux agit d'une manière remarquable sur la résorcine, en donnant un composé qui paraît résulter de 3 molécules de résorcine et de 1 de Az²O³. C'est un corps cristallisable, rouge grenat, à reflets mordorés ; sa solution alcoolique est pourpre et devient indigo foncé par les alcalis. En outre, il présente des phénomènes de fluorescence d'une grande beauté. L'acide pyrogallique (3) donne également, dans ce cas, des dérivés colorés azotés, paraissant former une nouvelle classe de combinaisons à laquelle appartiennent sans doute les dérivés du phénol décrits par M. Lex (4).

Action du soufre sur la benzine. par M. Fr. SCHULZE (5).

De la benzine, par portions de 1 gramme, fut distribuée dans des tubes en verre mince qu'on ferma à la lampe et qu'on enferma ensuite dans des tubes à combustion ordinaires, en même temps que du soufre, dans le rapport de 64 de soufre à 78 de benzine, et, après avoir fait

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. iv, p. 21 (1871), n° 1.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. iv, p. 32 (1871), n° 1.

(3) *Bulletin de la Société chimique*, t. xiv, p. 348.

(4) Nous rappellerons que M. Aimé Girard a décrit des dérivés colorés de cet acide, obtenus par l'action du nitrate d'argent ou d'autres oxydants, mais ces dérivés ne sont pas azotés. (*Bulletin de la Société chimique*, t. xiii, p. 357.)

(5) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. iv, p. 33 (1871), n° 1.

le vide dans ces tubes à combustion, on les scella à la lampe, on les glissa dans des tubes en fer et on les chauffa pendant 2 heures à une température voisine de 500°. Un petit nombre seulement de ces tubes fit explosion. Parmi les autres tubes, les uns avaient été trop chauffés, d'autres trop peu. Ceux qui avaient subi la température convenable ne renfermaient que peu de soufre intact et peu de charbon; il y avait un fort dégagement de H^2S à l'ouverture des tubes. Le contenu des tubes fut traité par l'alcool et la solution alcoolique évaporée fournit de longues aiguilles que l'auteur n'a pas encore pu étudier. Il se produit en outre des croûtes jaunes qui, d'après une annotation de M. Wichelhaus, présentent l'odeur du diphényle en même temps que l'odeur désagréable des combinaisons sulfurées.

Sur les acides bromophénolsulfureux,
par M. C. SENHOFER (1).

Dérivés bromés de l'acide phénolparasulfureux. Lorsqu'on ajoute peu à peu une molécule de brome à une molécule de phénolparasulfite de potassium, on voit disparaître le brome; la solution s'échauffe et, si elle est concentrée, elle laisse déposer par le refroidissement une bouillie cristalline blanche formée de fines aiguilles; les eaux mères en fournissent une nouvelle quantité, puis des grains mamelonnés et enfin un mélange de petites lamelles et de longues aiguilles groupées concentriquement; tous ces cristaux constituent le même sel. L'acide libre de ce sel, préparé en le transformant en sel de plomb et en décomposant celui-ci par l'hydrogène sulfuré, cristallise en petites tables rectangulaires solubles dans l'eau et dans l'alcool, très-peu solubles dans l'éther; il renferme de l'eau de cristallisation dont la détermination n'a pu être faite. Séché à 100-105° il renferme $C^6H^4Br^2SO^4$. C'est donc l'acide dibromé, quoique la quantité de brome employée eût été calculée pour obtenir l'acide monobromé. Le sel de potassium $C^6H^3Br^2KSO^4$ cristallise en lamelles anhydres ou en aiguilles renfermant H^2O . Sa solution aqueuse est acide. On obtient un sel basique $C^6H^3Br^2K^2SO^4$, cristallisant avec $2H^2O$ en ajoutant du carbonate de potasse à la solution bouillante du sel précédent jusqu'à neutralité et concentrant la liqueur; il forme des lamelles allongées jaunâtres.

Sel barytique neutre $(C^6H^3Br^2SO^4)^2Ba + 2H^2O$. Précipité cristallin blanc, cristallisable dans l'eau bouillante en fines aiguilles.

En neutralisant par de la baryte la solution acide bouillante de ce

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLVI, p. 102. Octobre 1870.

sel, on obtient par le refroidissement de longues aiguilles, plus solubles, constituant le sel basique $C^6H^2Br^2SO^4Ba + 4H^2O$.

Le sel de plomb forme un précipité confusément cristallin.

Les eaux mères du sel potassique primitif fournissent des cristaux colorés qui, après décoloration et recristallisation, constituent des prismes quadrangulaires courts. Ces cristaux sont le sel potassique de l'acide monobromé $C^6H^4BrSO^4K$. Ce sel, comme le précédent, est coloré faiblement en violet par le chlorure ferrique. La quantité produite en était très-faible.

Enfin les eaux mères de ce sel monobromé renferment du bromure de potassium et doivent contenir, d'après la réaction, de l'acide phénol-sulfureux libre.

Dérivés bromés de l'acide phénol-métasulfureux. Le phénol-métasulfite de potassium est traité de même par 1 mol. de brome. On obtient une masse cristalline jaune, puis des cristaux un peu moins colorés mais ressemblant aux premiers. Repris par l'eau bouillante, ils laissent une partie insoluble, constituant un mélange de benzines bromées résultant d'une réaction secondaire; quant à la solution, elle fournit des lamelles soyeuses et de fines aiguilles, présentant la même composition. Ce sel, comme pour la combinaison *para*, est encore celui de l'acide bibromé. L'acide libre, obtenu par la décomposition du sel de plomb, est soluble dans l'éther, d'où il cristallise en aiguilles concentriques très-déliquescentes. Cet acide précipite directement par l'acétate neutre de plomb, ce que ne fait pas l'acide *para*; ses solutions sont colorées en violet foncé par le chlorure ferrique. Chauffé avec de l'acide azotique il donne des cristaux assez peu solubles dans l'eau. Séché à 100° , il fond à $118-120^\circ$ et renferme $C^6H^4Br^2SO^4$.

Le sel de potassium neutre $C^6H^3Br^2SO^4K$ forme des aiguilles cassantes anhydres; le sel basique $C^6H^2Br^2SO^4K^2$ est extrêmement soluble dans l'eau, et cristallise dans l'alcool faible et bouillant en longues lamelles brillantes.

Le sel barytique neutre forme des lamelles blanches et anhydres, peu solubles dans l'eau; le sel basique s'obtient à l'état d'une poudre cristalline blanche. Le sel de cadmium basique est en lamelles jaunâtres confuses, très-solubles dans l'eau, $C^6H^2Br^2SO^4Ca + 1\frac{1}{2}H^2O$.

Les eaux mères du sel potassique primitif fournissent des aiguilles colorées qui constituent le sel potassique monobromé $C^6H^4BrSO^4K$. L'acide monobromé libre est très-soluble dans l'eau et se dépose par évaporation dans le vide à l'état d'une masse rougeâtre très-hygroscopique. Le sel barytique est assez soluble dans l'eau bouillante, ses

cristaux sont anhydres. Le sel de cuivre cristallise dans le vide en aiguilles dendritiques microscopiques, brunes, très-solubles dans l'eau.

La quantité de sel monobromé formée était très-faible.

Sur les nitrochlorophénols, par M Th. PETERSEN (1).

L'acide sulfurique, en agissant sur l'orthochlorophénol, donne principalement l'acide métasulfureux (1, 2, 3); si l'action a lieu à une basse température, on obtient en même temps l'acide *para* (1, 2, 4), tandis que les deux autres isomères possibles (1, 2, 5 et 1, 2, 6) ne se forment pas.

La facilité avec laquelle les sels potassiques des dérivés nitrés du phénol, même très-voisins, peuvent être séparés les uns des autres, a engagé l'auteur à faire agir l'acide nitrique sur le mélange des acides chlorophénol-sulfureux. On obtient ainsi le dinitrochlorophénol de Dubois, dont le sel potassique, très-peu soluble, se sépare en fines aiguilles, et un nouveau dinitrochlorophénol fusible à 114°, donnant un sel potassique, en cristaux grenus, rouge brique, plus soluble; enfin un nouveau mononitrochlorophénol, fusible à 106°, dont la combinaison potassique est encore plus soluble et cristallise en aiguilles aplaties, d'un rouge vif.

En faisant agir sur le mélange des acides chlorophénolsulfureux de l'acide nitrique plus faible (de 1,33 de densité), on obtient un troisième dinitrochlorophénol, fusible à 69° et identique, d'après l'auteur, avec celui que MM. Engelhardt et Latschinoff ont obtenu par l'action du carbonate de soude sur la β -dinitrochlorobenzine.

Après une discussion assez étendue sur la constitution de ces dérivés chloronitrés, l'auteur passe en revue l'histoire de ces corps, qui n'est guère qu'une récapitulation des faits décrits par d'autres auteurs. Nous renvoyons pour ces détails au mémoire original.

Sur l'aniline sulfurée, par MM. V. MERZ et W. WEITH (2).

De l'aniline en excès fut portée à l'ébullition avec du soufre aussi longtemps qu'il se dégagait de l'hydrogène sulfuré; l'aniline en excès fut ensuite distillée avec de l'eau et le résidu bouilli avec HCl étendu, qui laissa une résine foncée. La liqueur filtrée fut alors évaporée à sec et le résidu repris par l'eau, qui laissa une nouvelle portion de ré-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. III, p. 850 (1870), n° 16.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. III, p. 978 (1870), n° 19.

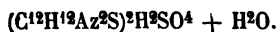
sine dont la quantité augmenta encore par l'addition d'un alcali. En sursaturant enfin la liqueur filtrée par de la potasse, on vit se séparer une base à l'état d'une huile jaunâtre se concrétant en une masse cristalline, qu'on a purifiée en la transformant en chlorhydrate cristallisable ou en sulfate insoluble dans l'alcool étheré. La solution d'un de ces sels purs donne immédiatement un précipité cristallin par l'addition d'un alcali.

L'analyse de cette base et de ses sels conduit à la formule $C^{12}H^{12}Az^2S$, qui représente une molécule double d'aniline dans laquelle S remplace H^2 ; c'est la *thiodianiline* ou, pour abrégé, la *thianiline*. Les produits résineux sont fortement sulfurés.

Le rendement en thianiline est assez faible; on augmente ce rendement en ajoutant de la litharge au mélange de soufre et d'aniline; cette litharge a pour but de s'emparer de l'hydrogène sulfuré à mesure qu'il se forme; de cette manière l'aniline se sulfure déjà au-dessous de son point d'ébullition.

La thianiline est peu soluble dans l'eau froide, plus dans l'eau bouillante, très-soluble dans l'alcool et dans l'éther. L'eau bouillante la dépose en longues aiguilles nacrées blanches. Elle fond dans l'eau bouillante; mais seule, elle ne fond qu'à $104-105^\circ$. Elle n'est pas volatile sans décomposition.

La thianiline se comporte comme une diamine. Le *chlorhydrate* $C^{12}H^{12}Az^2S, 2HCl + H^2O$ forme de longues aiguilles incolores, solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool et encore moins dans l'éther. Le sulfate $C^{12}H^{12}Az^2S, H^2SO^4 + H^2O$ est en prismes incolores et brillants, peu solubles dans l'eau froide, presque insolubles dans l'alcool ou dans l'éther. La solution aqueuse, neutralisée en partie par l'ammoniaque, laisse précipiter des lamelles nacrées d'un sel basique



Les sels de thianiline cristallisent bien; ils ont une réaction acide; ils colorent le bois de pin en orange. Le chlore brunit leur solution et en précipite des flocons bruns; le bichromate de potasse y donne un précipité violet. Le chlorure de platine y produit peu à peu un précipité noir. Chauffée avec de l'acide sulfurique concentré, la thianiline donne des solutions d'abord rouges, puis bleues.

La thianiline est le premier exemple d'un composé organique sulfuré directement.

Sur le chloranile et le bromanile, par M. J. STENHOUSE (1).

Aux réactions déjà connues qui donnent naissance au chloranile, l'auteur ajoute celle du chlorure d'iode sur le phénol, en présence de l'eau.

Acide chloranilique. L'auteur modifie ainsi le procédé de Graebe pour la préparation de cet acide. On ajoute 5 parties de chloranile, arrosé d'un peu d'alcool, à 6 parties de potasse dissoutes dans 150 parties d'eau froide; on laisse reposer quelques heures, en agitant de temps à autre, jusqu'à ce que le chloranile ait disparu et qu'il commence à se déposer des aiguilles foncées du sel potassique.

On ajoute ensuite de 10 à 15 parties de chlorure de sodium à la solution, ce qui détermine la précipitation du sel formé, insoluble en présence du chlorure de sodium. On purifie le chloranilate de potassium en le lavant à l'eau salée, le redissolvant dans l'eau bouillante et le précipitant de nouveau par le chlorure de sodium, enfin en le faisant cristalliser dans l'eau. Pour obtenir l'acide libre, on dissout le sel potassique dans 40 fois son poids d'eau bouillante et on y ajoute de l'acide chlorhydrique qui en sépare l'acide chloranilique en lamelles brillantes, d'un rouge pâle. On en obtient ainsi 65 à 67 % du chloranile employé.

Les autres alcalis et terres alcalines transforment de même le chloranile, mais le rendement en acide est plus faible.

Le chloranilate de sodium $C^6Cl^2Na^2O^4$ renferme $2H^2O$, qu'il perd à 100° . Ce sel se décompose par l'ébullition en fournissant une substance d'un brun sale; la présence du carbonate de sodium empêche cette décomposition.

Éther chloranilique $C^6Cl^2(C^2H^5)^2O^4$. Cet éther, obtenu par le chloranilate d'argent et l'iodure d'éthyle, est soluble dans l'alcool, la benzine, le pétrole léger, le sulfure de carbone et l'éther; il se dissout un peu dans l'eau bouillante. Il cristallise en prismes aplatis, d'un rouge pâle, fusibles à 107° .

Réactions de l'acide chloranilique. L'acide azotique concentré agit sur cet acide en donnant de la chloropicrine qui distille et un résidu d'acide oxalique. Lorsqu'on fait passer du chlore à travers 3 parties d'acide chloranilique et 1 partie d'iode en suspension dans 6 parties d'eau tiède, on voit l'acide disparaître; il se dépose une couche huileuse à

(1) *Journal of the Chemical Society*, t. VIII, p. 6.—*Annalen der Chemie und Pharmacie*, Suppl., t. VIII, p. 13.

odeur de chloropicrine, que l'auteur n'a pas encore étudiée; quant à la solution surnageante, elle renferme de l'acide oxalique.

Le brome agit sur l'acide chloranilique en donnant un produit cristallin blanc. On ajoute 3 parties de brome à 2 parties d'acide en suspension dans l'eau; celui-ci disparaît peu à peu en donnant une solution jaune; l'on ajoute encore 2 parties de brome, il se produit une élévation de température et après 24 heures le nouveau produit cristallise. Il renferme $C^6Br^2Cl^3HO$, mais l'auteur ne donne encore cette formule que provisoirement. Ce composé cristallise dans le sulfure de carbone en grands prismes incolores; il se dissout dans l'alcool, mais en se décomposant en partie. Il fond à $79^{\circ},5$ et distille sans altération.

Bromanile. Ce composé se prépare facilement en ajoutant du phénol (1 partie) à 10 parties de brome mis dans 50 parties d'eau avec 3 parties d'iode; la réaction s'établit énergiquement et, après quelques heures de digestion à 100° , on laisse refroidir et l'on filtre le produit demi-solide, qu'on traite ensuite par du sulfure de carbone; ce liquide dissout le tribromophénol et laisse le bromanile en écailles jaunâtres. On le purifie par cristallisation dans la benzine.

Bromhydranile $C^6Br^4O^2H^2$. Ce composé, qui se forme par l'action de l'acide sulfureux sur le bromanile, se prépare plus facilement par l'action de l'acide iodhydrique en présence du phosphore. L'acide sulfureux donne en outre naissance à de l'hydroquinone tribromée et à de la quinone tribromée.

Acide bromanilique. Cet acide se prépare comme l'acide chloranilique. L'acide azotique concentré le transforme en bromopicrine et acide oxalique. Les sulfites alcalins donnent de l'acide disulfodibromo-

hydroquinonique $C^6 \begin{pmatrix} (HO)^2 \\ Br^2 \\ (HSO^3)^2 \end{pmatrix}$ et de l'acide thiochromique $C^6 \begin{pmatrix} HO \\ (HSO^3)^3O \\ (HSO^3)^4 \end{pmatrix}$.

L'acide sulfureux ne paraît pas produire l'acide correspondant à l'acide hydrochloranilique de M. Koch, $C^6Cl^2H^4O^4$.

Action du brome sur l'acide bromanilique. Lorsqu'on dissout l'acide bromanilique dans 8 parties d'eau et qu'on y ajoute peu à peu 3 parties de brome, on voit se former une solution rouge qui, après 24 ou 48 heures laisse déposer des cristaux confus. Ceux-ci, redissous dans le sulfure de carbone, s'en séparent en prismes incolores et transparents, fusibles à $110^{\circ},5$ et solubles dans l'éther et dans la benzine. L'alcool paraît décomposer ce corps, qui renferme $C^6Br^{11}HO$.

Bromanilphénylamide $Az^2 \begin{pmatrix} (C^6H^5)^2 \\ H^2 \\ (C^6Br^2O^2)^2 \end{pmatrix}$. Ce corps, correspondant au dé-

rié chloré décrit par M. Hesse, s'obtient en ajoutant de l'aniline en excès au bromanile dissous dans la benzine bouillante; il se dépose en tables presque noires qu'on lave à l'alcool bouillant.

Sur le paraphénylsulfide et la parasulfobenzine,
par M. J. STENHOUSE (1).

Lorsqu'on fait passer le sulfure de phényle (C^6H^5) $_2$ S en vapeurs sur du fer chauffé au rouge, une portion se transforme en un composé isomérique, que l'auteur nomme *paraphénylsulfide*. On rectifie le produit et l'on expose le liquide distillé au froid d'un mélange réfrigérant. Il se sépare ainsi une substance cristalline blanche qu'on fait égoutter et cristalliser dans l'alcool bouillant qui l'abandonne en petites aiguilles blanches fusibles à 94° et distillables à une haute température. Ce corps, insoluble dans l'eau, se dissout dans le sulfure de carbone, la benzine et l'éther.

Lorsqu'on fait digérer la parasulfobenzide avec de l'acide sulfurique étendu et du chromate de potasse, on la transforme en un composé moins fusible, cristallisable dans l'alcool; c'est la *parasulfobenzine* $C^{12}H^6SO^2$, isomère de la sulfobenzine, obtenue de même par oxydation du sulfure de phényle. Elle est fusible à 230°, soluble dans l'alcool bouillant, d'où elle se dépose en longues aiguilles brillantes. Insoluble dans l'eau, elle se dissout dans le sulfure de carbone, la benzine et l'éther. Elle se dissout sans altération dans l'acide sulfurique et dans l'acide azotique concentrés; l'eau la reprécipite de ces solutions.

Sur le chlorure phényle-disulfureux et sur la thiorésorcine,
par M. PAZSCHKE (2).

Le chlorure phényle-disulfureux se forme aisément par l'action de PCl^5 sur l'acide phényle-disulfureux. Sa solution étherée l'abandonne en cristaux volumineux, fusibles à 62°. L'étain et l'acide chlorhydrique l'attaquent vivement à chaud, et le produit de la réduction distille avec la vapeur d'eau en gouttes oléagineuses incolores et cristallisables. Ce produit purifié fond à 27° et bout vers 243°; son odeur pénétrante rappelle celle du sulfhydrate de phényle.

La solution alcoolique de ce composé sulfuré donne avec l'acétate de plomb un précipité orange $C^6H^4S^2Pb$; on obtient de même un précipité cuivrique vert jaunâtre et un précipité argentique jaune clair.

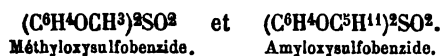
(1) *Proceedings of the Royal Society*, t. xviii, p. 542. — *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. clvi, p. 332. Décembre 1870.

(2) *Journal für praktische Chemie*, nouv. sér., t. ii, p. 418 (1870), n° 20.

D'après sa composition, cette combinaison est du disulfhydrate de phényle $C^6H^6S^2$. On peut l'envisager comme de la résorcine dans laquelle O est remplacé par S, c'est-à-dire comme de la *thiorésorcine*.

Dérivés de l'oxysulfobenzide, par M. J. ANNAHEIM (1).

Les iodures de méthyle et d'anyle agissent sur l'oxysulfobenzide comme l'iode d'éthyle, donnant les composés :



Le premier est isomérique avec le sulfanisole de M. Cahours, ou peut-être identique. On pourra sans doute nitrer ces deux composés, aussi aisément que l'éthylorsulfobenzide.

Sur l'amidosulfophénol,
par MM. L. GLUTZ et L. SCHRANK (2).

L'acide amidophénylsulfureux, obtenu par l'acide nitrophénylsulfureux, est différent de l'acide sulfanilidique. L'un et l'autre doivent fournir des amidosulfophénols différents.

Les auteurs ont d'abord préparé le chlorure de l'acide nitrophénylsulfureux par l'action du perchlorure de phosphore, suivie d'un traitement par l'eau et d'une cristallisation dans l'éther. Ce chlorure $(C^6H^4AzO^2)SO^2Cl$ cristallise en grands prismes transparents et brillants, fusibles bien au-dessous de 100° , insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool bouillant, mais en se décomposant en partie; il cristallise bien dans la benzine. L'étain, en présence de l'acide chlorhydrique, réduit énergiquement ce chlorure. Suivant des circonstances encore mal déterminées, il se forme un produit dont le chlorure stannique double est soluble dans l'eau ou un autre sel double insoluble dans l'eau froide, et qui se sépare en une masse dure et blanche à peine cristallisée. Le premier renferme le chlorhydrate de l'amidosulfophénol $(C^6H^4Az^2)SH.HCl$, qui cristallise en petites aiguilles blanches lorsqu'on concentre la solution après avoir séparé l'étain à l'état de sulfure.

Le chlorhydrate d'amidosulfophénol est soluble dans l'eau et dans l'alcool, insoluble dans l'éther, sublimable en aiguilles nacrées. Les alcalis, ainsi que les carbonates et acétates alcalins en séparent l'amidosulfophénol à l'état de gouttes huileuses.

Le chlorure mercurique produit dans sa solution un précipité cris-

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. II, p. 385, n° 19.

(2) *Journal für praktische Chemie*, nouv. sér., t. II, p. 223 (1870), n° 15.

tallin blanc. Les sels de cuivre, de plomb et de fer y produisent également des précipités.

Sur l'acide bromonitrobenzolsulfureux et ses dérivés,

par **M. F.-G. FRICK** (1).

Cet acide s'obtient en ajoutant peu à peu à de l'acide nitrique fumant une solution de bromobenzol dans de l'acide sulfurique fumant. On verse la solution acide dans l'eau, ce qui occasionne un précipité blanc cristallisable dans l'alcool en lamelles blanches fusibles à 72°. La solution fournit, lorsqu'on la neutralise par la chaux, le sel de calcium $(C^6H^3BrAzO^2.SO^2O)^2Ca$ cristallisable dans l'alcool en lamelles d'un jaune d'or.

L'acide bromonitrobenzolsulfureux, séparé de ce sel calcique, cristallise en aiguilles mamelonnées d'un blanc sale, déliquescentes, très-solubles dans l'eau, fort peu solubles dans l'alcool, l'éther et le chloroforme.

Le sel de calcium, chauffé à 120° avec l'ammoniaque alcoolique, fournit des cristaux étoilés bruns d'amidonitrobenzolsulfite de calcium, peu solubles dans l'alcool et dans l'éther, assez solubles dans l'eau.

La potasse alcoolique transforme le sel de calcium en sel de potassium cristallisable, et il n'y a pas substitution de Br par HO.

L'acide libre, chauffé à 200° avec l'aniline, fournit une masse noire soluble dans l'alcool avec une belle couleur bleue, peu soluble dans l'eau froide, soluble dans l'eau bouillante. La solution aqueuse, décolorée par le charbon, laisse un résidu cristallisable dans l'alcool en aiguilles microscopiques d'acide anilidonitrobenzolsulfureux ou de son sel d'aniline.

Sur la furfuraniline et la furfurotoluidine,

par **M. J. STENHOUSE** (2).

D'après l'auteur, la source la plus abondante du furfurol se rencontre dans la préparation de la garancine par l'action de l'acide sulfurique sur la garance; il suffit d'employer des appareils disposés de façon à le recueillir. Le furfurol, quelle que soit son origine, est toujours accompagné d'une autre huile aromatique, le métafurfurol, plus oxydable et qui provoque, en s'oxydant à l'air, l'altération du furfurol. Pour lui enlever ce principe, le mieux est de le faire digérer avec de l'acide sulfurique étendu, et d'ajouter de temps en temps du bichromate de

(1) *Journal für praktische Chemie*, nouv. série, t. II, p. 225 (1870), n° 15.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLVI, p. 197. Novembre 1870.

potasse qui oxyde le métafurfurol. Le furfurol ainsi purifié bout à 161° , est à peu près incolore et se conserve à l'air, sous une couche d'eau, pendant des mois.

Furfuraniline. L'auteur a déjà fait voir, il y a vingt ans, que le furfurol, au contact de l'aniline, produit une belle couleur rose. M. J. Persoz, en 1860, a fait la même observation ; mais ni l'un ni l'autre ne purent isoler cette matière colorante à l'état de pureté. L'auteur a repris cette étude.

Lorsqu'on ajoute du furfurol (48 gr. dissous dans 400 gr. d'alcool) à une solution alcoolique de chlorhydrate d'aniline (65 gr. dans 400 gr. d'alcool), avec excès d'aniline (46 gr.), il se produit une coloration d'un rouge intense, et le mélange se prend bientôt en une masse cristalline à reflets irisés. Ce composé peut être purifié par cristallisation dans l'alcool bouillant : c'est le *chlorhydrate de furfuraniline* ; il a pour composition $C^{17}H^{18}O^2Az^2.ClH$. Ce sel est insoluble dans la benzine, le sulfure de carbone et l'eau ; cette dernière le décompose à l'ébullition ; il en est de même des acides et des alcalis. Il est soluble dans l'alcool bouillant, d'où il se dépose en petites aiguilles pourpres, inaltérables à l'air à l'abri de la lumière.

Azotate de furfuraniline $C^{17}H^{18}Az^2O^2.AzO^3H$. Il s'obtient comme le chlorhydrate, est plus soluble dans l'alcool chaud et forme de gros cristaux.

Sulfate de furfuraniline. Petites aiguilles pourpres, se décomposant en partie par une recristallisation dans l'alcool.

Furfuraniline. Cette base s'obtient en traitant un de ses sels par de l'ammoniaque concentrée ; il se forme une pâte qu'on pétrit jusqu'à ce qu'elle soit devenue d'un brun pâle ; on la lave ensuite à l'eau chaude. La base ainsi obtenue a l'apparence de la cire à cacheter ; elle est insoluble dans l'eau, très-soluble dans l'alcool et dans l'éther. Elle s'altère à l'air, et même dans le vide.

Furfurotoluidine. Le chlorhydrate $C^{19}H^{22}O^2Az^2.HCl$ s'obtient en ajoutant 8 p. de furfurol dissous dans 150 p. d'alcool à 12 p. de chlorhydrate de toluidine et 9 p. de toluidine cristallisée dissous dans 150 p. d'alcool bouillant. Par le refroidissement on obtient une masse cristalline analogue au chlorhydrate de furfuraniline. L'azotate



s'obtient de même et forme des aiguilles d'un pourpre foncé. La base libre $C^{19}H^{23}Az^2O^2$, qui s'obtient un peu plus difficilement que la furfuraniline, se présente, après dissolution dans l'éther, à l'état d'une

masse pulvérulente amorphe. Elle est moins fusible et plus stable que la furfuraniline.

Furfuronaphtylamine. Lorsqu'on ajoute du furfurol à de la naphtylamine, dissous l'un et l'autre dans l'alcool, il se produit aussitôt une coloration rouge. Cette couleur est instable. L'auteur a cherché vainement à obtenir des sels cristallisés de cette base.

Sur l'acide azobenzolsulfureux, par M. SKANDARON (1).

Cet acide, découvert par M. Griess, s'obtient par l'action de l'acide sulfurique fumant sur l'azobenzol; il cristallise dans l'eau en lamelles brillantes d'un jaune orange, peu solubles à froid. Le sel de potassium $C^{12}H^9(KSO^3)Az^2 + 2H^2O$ forme des tables orangées brillantes; les sels de baryum et de calcium sont très-peu solubles dans l'eau bouillante.

Le chlorure $C^{12}H^9(SO^2Cl)Az^2$ s'obtient par l'action de PCl^5 sur le sel potassique; on le fait cristalliser dans l'éther. Il forme des mamelons orangés insolubles dans l'eau et difficilement décomposables par l'eau bouillante; l'alcool le décompose.

L'amide $C^{12}H^9(SO^2AzH^2)Az^2$ se forme par l'action de AzH^3 sur le chlorure; elle cristallise dans l'alcool. C'est une poudre jaune orange, insoluble dans l'eau et dans les alcalis froids, peu soluble dans l'alcool bouillant.

Sur l'iodobenzyle, par M. LIEBEN (2).

La méthylchlorobenzine (toluène chloré) n'est pas modifiée à 140° par l'acide iodhydrique concentré. Le chlorobenzyle donne, dans les mêmes conditions, du toluène et une huile bouillant au delà de 280° . Mais si l'on opère à froid, en laissant l'action se prolonger pendant trois semaines, on obtient l'iodobenzyle $C^6H^5CH^2I$. Celle-ci forme des cristaux incolores, fusibles à $24^\circ, 1$, non volatils sans décomposition. Densité à $26^\circ = 1,7335$ (rapportée à l'eau à 25°). Insoluble dans l'eau, elle se dissout dans le sulfure de carbone, l'éther et l'alcool (peu à 0°). Son odeur provoque le larmolement. Traitée par l'acétate d'argent, elle fournit à froid de l'acétate de benzyle. Avec l'ammoniaque alcoolique on obtient des cristaux de tribenzylamine (fusible à 92°) qui se séparent, tandis qu'il reste des iodhydrates de benzylamine en dissolution.

(1) *Zeitschrift für Chemie*, t. VI, p. 643.

(2) *Zeitschrift für Chemie*, t. VI, p. 736 (1870), n° 23.

Sur la diphényle-benzine, par M. F. RIESE (1).

L'auteur a décrit antérieurement (2) l'action du sodium sur la dibromobenzine, qui donne du diphényle et de la diphényle-benzine. Cette dernière est insoluble dans l'alcool bouillant, peu soluble dans l'éther, un peu plus dans la ligroïne et dans la benzine. Ce dernier dissolvant l'abandonne en aiguilles aplaties blanches, groupées en faisceaux. Elle ne se combine pas à l'acide picrique. Elle est sans odeur, ne se volatilise pas avec la vapeur d'eau, mais se sublime vers son point de fusion.

Outre le diphényle et la diphényle-benzine, la réaction qui les produit donne naissance à d'autres corps, bruns, amorphes, bromés, dont on n'a pu retirer aucun composé défini.

**Sur l'orthonitrotoluol,
par MM. F. BEILSTEIN et A. KUHMBERG (3).**

Acétométatoluide nitrée. Petites aiguilles fusibles à 196-197°, cristallisables dans l'eau bouillante et dans l'alcool, s'obtenant par l'action d'un mélange d'acide azotique fumant et d'acide ordinaire sur l'acétométatoluide. Il fournit l'orthonitrométatoluidine



par l'action de l'acide sulfurique étendu ou de la potasse alcoolique. Cette nitrotoluidine est peu soluble dans l'eau bouillante, qui l'abandonne en petites aiguilles jaune citron, facilement solubles dans l'alcool et fusibles à 127-128°, ne se combinant pas aux acides. Si l'on y substitue le groupe AzH^4 par H, par la méthode de Griess, on obtient l'orthonitrotoluol, comme lorsqu'on part de l'acétoparatoluidine.

**Sur l'acide parachlorobenzoïque chloré,
par MM. BEILSTEIN et A. KUHMBERG (4).**

Le toluène chloré donne, par oxydation, l'acide parachlorobenzoïque, tandis que le toluène dichloré fournit l'acide dichlorobenzoïque identique avec l'acide dichloré normal; il était donc intéressant de rechercher quelle place viendrait occuper un second atome de chlore dans l'acide parachlorobenzoïque. A cet effet, cet acide fut chauffé avec 4 molécules de SbCl^5 , à 200°. Le produit, privé de SbCl^3 par l'acide

(1) *Zeitschrift für Chemie*, t. VI, p. 735 (1870), n° 23.

(2) *Bulletin de la Société chimique*, t. XIV, p. 290.

(3) *Zeitschrift für Chemie*, t. VI, p. 417 (1870), n° 14.

(4) *Zeitschrift für Chemie*, t. VI, p. 417 (1870), n° 14.

chlorhydrique, fut transformé en *sel barytique* $(C^7H^3Cl^2O^2)^2Ba + 4H^2O$; le *sel calcique* cristallise en écailles brillantes renfermant $3H^2O$. L'acide libre s'est trouvé identique avec l'acide dichlorobenzoïque; il fond à 201° . Comme dans cet acide le chlore occupe les positions *para* et *ortho*, l'acide métachlorobenzoïque (ou chlorosalylique) devra fournir un acide dichloré isomérique du précédent. C'est en effet ce qu'ont par-mis de constater des expériences préalables.

Sur l'essence de moutarde phénylique et l'acide amido-benzoïque,
par MM. V. MERZ et W. WEITH (1).

La solution alcoolique de ces deux corps donne par l'addition d'eau, après avoir été chauffée, un précipité floconneux blanc, insoluble dans les acides, soluble dans les alcalis ainsi que dans l'alcool, dans l'éther et dans l'eau bouillante. Cette dernière abandonne le nouveau corps en fines aiguilles blanches. Ce composé est une urée qui a pour composition $CS.AzHC^6H^5.AzHC^6H^4CO^2H$. Les carbonates alcalins le dissolvent aisément, et l'addition d'un acide le reprécipite.

Ce corps perd très-facilement son soufre, par exemple par l'action d'une solution alcoolique ou, encore mieux, ammoniacale de nitrate d'argent.

Sur le bromosulfotoluol,
par MM. H. HUEBNER et Fr. MULLER (2).

Le *bromotoluolsulfite de calcium* $(C^6H^3Br.CH^3.SO^2O)^2Ca$ cristallise en lamelles ou en tables rhomboïdales anhydres, solubles dans 60 parties d'eau à 14° . Il supporte une température de 230° sans se décomposer. Sa solution, additionnée d'acétate de plomb, fournit, après 12 heures, des tables étroites d'un sel peu soluble de plomb. Avec le chlorure de baryum, on obtient immédiatement à froid une poudre cristalline qui se dissout à chaud et cristallise par le refroidissement en belles tables rhomboïdales; il en est de même du sel de strontium, un peu plus soluble. C'est le *sel de baryum* qui se prête le mieux à la purification de l'acide bromotoluolsulfureux et de ses sels. On évapore jusqu'à pellicule la solution du sel de calcium brut, on redissout dans l'eau bouillante la poudre cristalline qui se dépose par le refroidissement et on additionne la solution de chlorure de baryum. Le sel barytique cristallise par refroidissement et peut être obtenu pur par deux cristallisations. Ce sel de baryum se dissout à 14° dans 288 parties d'eau. Il renferme $2H^2O$, qu'il perd totalement à 180° .

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. III, p. 244.

(2) *Zeitschrift für Chemie*, t. VI, p. 449 (1870), n° 15.

Le *sel de plomb* renferme également $2\text{H}_2\text{O}$, qu'il perd à 150° ; à 210° il se décompose. Soluble à 18° dans 192 parties d'eau.

Le *sel de cuivre* cristallise en grandes tables peu colorées, efflorescentes et facilement fusibles dans leur eau de cristallisation.

Le *sel de zinc* forme des lamelles brillantes assez solubles; le sel de manganèse est en petites tables facilement solubles.

Le *sel de sodium* se dissout à 14° dans 19 parties d'eau; il forme de grandes tables rhomboïdales, très-brillantes, renfermant $1/2\text{H}_2\text{O}$ se dégageant à 150° . Le sel ne se décompose pas à 240° .

L'*acide bromotoluolsulfureux* libre forme des cristaux déliquescents. Son *chlorure*, obtenu par l'action de PCl_5 sur le sel de sodium, est solide et fusible à $52-53^\circ$; insoluble dans l'eau, il se dissout dans l'éther qui l'abandonne en tables. C'est un composé très-stable, que l'eau bouillante et la soude ne décomposent que lentement. L'alcool le transforme en un produit huileux qui est sans doute l'éther bromotoluolsulfureux. L'acide azotique fumant le dissout sans paraître l'altérer.

Il ne se décompose qu'au delà de 200° en dégageant de l'acide sulfureux; il bout à 250° et se décompose vivement à 260° .

Traité par l'étain et l'acide chlorhydrique, le chlorure bromotoluolsulfureux donne le sulfhydrate correspondant, à l'état d'un liquide limpide, ne bouillant pas sans décomposition, soluble dans l'alcool, insoluble dans l'eau. Sa solution alcoolique, additionnée d'acétate de plomb, donne le *mercaptide* de plomb sous la forme d'un précipité brillant, jaune avec des reflets verdâtres. Pour transformer ce sulfhydrate en sulfure $\begin{pmatrix} \text{C}_6\text{H}_3\text{BrCH}_3\text{S} \\ \text{C}_6\text{H}_3\text{BrCH}_3\text{S} \end{pmatrix}$ on l'a fait bouillir avec du carbonate de soude, puis on a ajouté de la teinture d'iode aussi longtemps qu'il s'est produit une décoloration. Le sulfure s'est alors précipité à l'état d'une poudre blanche, insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool bouillant, d'où il cristallise en fines aiguilles. Il se dissout facilement dans le xylène. Il fond à $75-78^\circ$. L'amalgame de sodium ne lui enlève que très-lentement le brome. L'acide bromotoluolsulfureux étudié par les auteurs paraît être l'acide β .

Sur la benzoïne, par MM. A. IENA et H. LIMPRICHT (1).

Les auteurs ont soumis la benzoïne à un travail de révision. Le point de fusion de ce composé est situé à 137° et non à 120° , comme l'avaient indiqué primitivement MM. Liebig et Wöhler. Elle passe presque entièrement à la distillation, et à la fin seulement il se produit un peu

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLV, p. 89. Juillet 1870.

d'hydruure de benzoyle. Distillée avec de la poudre de zinc, elle donne du stilbène (toluylène) $C^{14}H^{12}$, de l'oxyde de stilbène (désoxybenzoïne), et un isomère liquide du stilbène qui reste dissous dans l'alcool après qu'on a fait cristalliser les deux premiers; ce résidu, soumis à la distillation, fournit une huile bouillant vers 260° et renfermant $C^{14}H^{12}$ (les analyses indiquent néanmoins une différence en moins de 1 % de carbone).

L'acétylbenzoïne, obtenue comme l'a indiqué M. Zinin, fond à 75° ; sa solution alcoolique froide donne, par l'action de l'amalgame de sodium, de l'alcool stilbénique cristallisable en tables orthorhombiques fusibles à 132° . La potasse alcoolique la décompose en donnant de l'alcool tolanique fusible à 200° , $C^{14}H^{12}O^2$, en même temps que les acides benzoïque, benzylique et acétique.

Les auteurs n'ont pas pu préparer la succinylbenzoïne.

La décomposition de la benzoïne est plus complexe que ne l'indique M. Zinin, mais les auteurs n'ont pas approfondi la réaction; il est constaté que l'acide benzilique ne prend pas naissance, et que s'il y en a des traces, cela tient à la présence du benzile dans la benzoïne. En chauffant pendant 3 heures à 100° de la benzoïne avec de la potasse alcoolique, ajoutant de l'eau et de l'acide chlorhydrique, les auteurs ont obtenu, en outre de l'acide benzoïque, une résine donnant, par un traitement à l'alcool, des cristaux mamelonnés fusibles à 157° et renfermant $C^{28}H^{22}O^2$ (2 mol. de benzoïne moins 1 mol. H^2O), et une masse molle cristallisant après quelque temps et paraissant fondre à 61° , dont l'analyse a conduit à la formule inadmissible $C^{28}H^{24}O^5$.

En prolongeant l'action de la potasse pendant 20 heures on obtient, par l'addition d'eau, un précipité d'alcool stilbénique, d'éthylbenzoïne, etc., tandis que la solution saturée par un acide fournit de l'acide éthylbenzilique. On arrive plus rapidement au même résultat, en 2 ou 3 heures, à 150° , en traitant 4 gr. de benzoïne par 1 gr. de sodium dissous dans 20 cc. d'alcool.

Il n'y a pas de pression dans les tubes. Le précipité produit par l'addition d'eau fournit, par cristallisation dans l'alcool, d'abord de l'alcool stilbénique, puis de l'éthylbenzoïne et un composé très-soluble $C^{28}H^{26}O^2$, difficile à séparer d'autres produits contenus dans les eaux mères.

L'éthylbenzoïne $\left. \begin{array}{l} C(C^6H^5)^2(C^2H^5)O \\ CHO \end{array} \right\}$ se sépare de l'alcool stilbénique par

une série de cristallisations, en prismes brillants groupés concentri-

quement, solubles dans l'alcool et dans l'éther, et fusibles à 95°. L'acide azotique l'attaque énergiquement en donnant un produit qui est probablement de la benzoïne, et un autre composé qui présente la composition de l'acétylbenzoïne, mais son identité avec cette dernière n'est pas établie.

La combinaison $C^{28}H^{26}O^3$, restant dans les eaux mères du composé précédent, ne cristallise qu'à la longue, à une basse température; elle est soluble en toutes proportions dans l'alcool et dans l'éther; par les grands froids elle cristallise en prismes très-nets; elle est moins soluble dans l'alcool faible et se sépare de la solution bouillante en une huile se concrétant peu à peu. Distillée avec de l'acide sulfurique étendu et de l'eau, ce composé donne deux produits, l'un fusible à 180° et cristallisable dans l'éther, qui renferme $C^{28}H^{24}O$, et un autre très-peu soluble dans l'alcool et fusible à 190°.

Acide éthylbenzilique $C^{14}H^{11}(C^3H^5)O^3$. Cet acide, précipité par l'acide chlorhydrique, lavé à l'eau et dissous dans l'alcool, se sépare par l'évaporation de ce dernier en une masse jaune, résineuse, distillable sans décomposition. L'acide sulfurique ne le colore pas en rouge comme il le fait pour l'acide benzilique. Ses sels n'ont pas pu être obtenus, et sa constitution n'est pas encore bien établie.

L'action de l'alcoolate de sodium sur la benzoïne a lieu à 170°; il se produit de l'hydrogène, par suite de la décomposition de l'alcool stilbénique, qu'on ne retrouve plus dans le produit, et qui y est remplacé par du stilbène. L'acide éthylbenzilique se retrouve encore parmi les produits.

Sur l'acide dinitrobenzoïque, par M. D. MURETOW (1).

L'auteur n'a pas réussi à préparer l'acide dinitrobenzoïque comme l'indique M. Cahours, par l'action d'un mélange d'acides sulfurique et nitrique sur l'acide benzoïque. Le mieux est de chauffer 100 gr. d'acide nitrobenzoïque avec 300 gr. d'acide nitrique fumant et 600 gr. d'acide sulfurique. Après 4 à 5 heures, à 140°, les vapeurs nitreuses cessent de se produire, et l'acide dinitré cristallise par le refroidissement; on achève de le séparer en le précipitant par l'eau. Pour séparer l'acide dinitré de l'acide mononitré restant, on le combine à l'ammoniaque et l'on précipite par l'azotate d'argent. Les sels d'argent recristallisés dans l'eau fournissent d'abord le dinitrobenzoate. Les sels de baryte peuvent aussi servir à cette séparation; le sel mononitré cristallise d'abord.

(1) *Zeitschrift für Chemie*, t. VI, p. 641 (1870), n° 21.

L'acide dinitrobenzoïque pur se dissout dans 53 p. d'eau bouillante qui l'abandonne en lamelles d'une ténuité telle qu'elles produisent des anneaux colorés. L'alcool dissout mieux cet acide et le laisse cristalliser en prismes volumineux. L'acide dinitré fond à 204-205° (201° d'après Tiemann et Judson), et se solidifie à une température inférieure; il se sublime en aiguilles, mais en se décomposant en partie. L'ammoniaque en excès le colore en rouge, coloration qui disparaît par l'ébullition.

Le sel de baryum $[C^7H^3(AzO^2)^2O^2]_2Ba + 5H^2O$ forme des mamelons jaunâtres; il détonne par la chaleur.

Le sel d'argent forme un précipité jaune, cristallisable dans l'eau en aiguilles soyeuses jaunâtres, détonant par la chaleur.

Diamidobenzamide $AzH^2.C^7H^3(AzH^2)^2O$. On chauffe l'acide dinitré avec PCl^5 et, la réaction terminée, on verse le produit dans de l'ammoniaque. Le produit, la dinitrobenzamide, fond à 177° (183° d'après Voit); on le fait digérer 24 heures avec du sulfure ammonique, on fait bouillir, on filtre et l'on évapore au bain-marie. On obtient un résidu sirupeux qui fournit des cristaux de diamidobenzamide, colorés en noir et difficiles à purifier par le charbon animal. Cette amide est soluble dans l'eau bouillante; sa solution, qui cristallise par refroidissement, se colore à l'air. Le chlorhydrate $C^7H^3(AzH^2)^2O.2HCl$ s'obtient en aiguilles soyeuses par l'addition de HCl concentré à cette solution.

Diacétyldiamidobenzamide $C^6H^3(AzH.C^2H^3O)^2.COAzH^2 + 2H^2O$. S'obtient en traitant l'amide précédente par l'anhydride acétique et faisant cristalliser dans l'eau. Longues aiguilles incolores, solubles dans l'eau bouillante, peu solubles à froid, fusibles à 265° et perdant l'eau de cristallisation à 100°.

Le picrate de diamidobenzamide exige 735 p. d'eau froide pour se dissoudre; c'est un précipité cristallin jaune.

Sur la salirétine, par M. C. KRAUT (1).

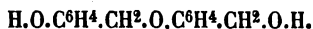
Piria a assigné à la salirétine la formule C^7H^6O , quoique cette formule ne s'accorde pas avec ses analyses. L'opinion qui en fait de la saligénine moins 1 mol. d'eau n'est pas mieux justifiée.

La salirétine s'obtient à l'état d'une poudre jaune rougeâtre par l'action de l'acide chlorhydrique concentré et chaud sur la salicine; la précipitation est complète lorsqu'on l'étend d'eau. On la purifie par dissolution dans l'alcool et précipitation de la solution alcoolique fl-

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLVI, p. 123. Octobre 1870.

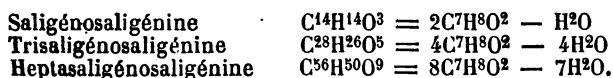
trée, par une grande quantité d'acide chlorhydrique. Elle est soluble dans l'alcool aqueux et aussi dans l'alcool absolu, lorsque sa préparation a lieu à la température de 80°; si elle a lieu à 40°, l'alcool absolu la précipite de sa solution dans l'alcool faible, mais sa composition n'en est pas moins la même.

Les analyses de la salirétine conduisent à la formule $C^{14}H^{14}O^3$ déjà donnée par M. Moitessier; mais tandis que ce dernier envisage la salirétine comme un éther de la saligénine, l'auteur la regarde comme de la *saligénosaligénine* :



MM. Beilstein et Seelheim ont analysé des produits résineux qui paraissent être l'*heptasaligénosaligénine*, et la salirétine de Gerhardt, préparée par l'acide sulfurique, présente une composition intermédiaire, celle de la *trisaligénosaligénine*.

On a ainsi :



La première renferme 73,04, la seconde 76,02, et la troisième 77,59 % de carbone; la formule C^7H^8O en exige 79,24 %, et comme aucun auteur n'est jamais arrivé à ce résultat, il s'ensuit qu'aucun n'a eu entre les mains un composé qui y corresponde.

Note préalable sur quelques dérivés de l'acide gallique,
par **M. O. REMBOLD** (1).

Lorsqu'on soumet à l'action de l'amalgame de sodium l'acide ellagique brut, obtenu par l'action de l'acide arsénique sur l'acide gallique, on obtient plusieurs corps qui se distinguent par leur solubilité dans l'eau. L'un est en petites aiguilles soyeuses, d'un jaune pâle, peu solubles dans l'eau. Sa composition répond à la formule $C^{14}H^{10}O^7$. Le chlorure de chaux le colore en violet, puis en brun; le chlorure ferrique en bleu, puis en vert; cette coloration tourne au brun par l'addition du carbonate de soude. Il réduit le nitrate d'argent, et se colore en jaune par l'acide azotique et en brun par l'ammoniaque. Le peroxyde de manganèse, en présence de l'acide sulfurique, produit avec lui une belle coloration pourpre. Ce corps est un acide très-faible et ses sels alcalino-terreux se colorent rapidement à l'air.

On obtient quelquefois un autre acide faible, très-peu soluble, colo-

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLVI, p. 116. Octobre 1870.

nable en rouge par le chlorure ferrique et dont la composition est exprimée par $C^{12}H^{10}O^8$.

Les autres corps, plus solubles dans l'eau, ont une réaction plus acide; l'un d'eux cristallise en lamelles croisées. L'auteur s'occupe de l'étude de ces corps.

Sur les acides qui prennent naissance lorsque l'hydrogène des amides de l'acide crésylsulfureux est remplacé par des radicaux acides, par **M^{lle} Anna WOLKOW** (1).

Benzoyl-paracrésylsulfamide $Az[C^7H^7(SO^2)p](C^7H^5O)H$. — On chauffe à 150-160° au bain d'huile, tant qu'il se dégage de l'acide chlorhydrique, un mélange de paracrésylsulfamide et de chlorure de benzoyle :



on obtient une masse brune sirupeuse qui, après le refroidissement, fournit des aiguilles cristallines, qu'on purifie en les traitant par l'éther et en les faisant cristalliser dans l'alcool bouillant.

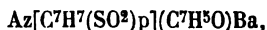
Ce composé cristallise en prismes aplatis transparents ou en aiguilles, fusibles à 147-150°; il est peu soluble dans l'alcool froid, mais plus soluble dans l'alcool bouillant; il est très-peu soluble dans l'éther et dans l'eau bouillante; ce dernier véhicule l'abandonne sous la forme de très-petites aiguilles déliées.

Cette combinaison est acide; elle décompose les carbonates.

Sa solution ammoniacale est précipitée par le chlorure de baryum et le nitrate d'argent, en donnant des sels de baryum et d'argent blancs, insolubles.

Le *sel de potassium* $Az[C^7H^7(SO^2)p](C^7H^5O)K$ constitue de petites feuilles fort solubles dans l'eau et dans l'alcool.

En faisant bouillir la benzoyle-paracrésylsulfamide avec de l'eau et du carbonate de baryum, on obtient le *sel de baryum*



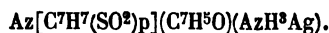
qui est peu soluble dans l'eau et cristallise pendant l'évaporation en aiguilles groupées en étoiles.

On obtient encore le même sel en précipitant par le chlorure de baryum l'amide dissoute dans l'ammoniaque.

Le *sel de chaux* avec $\frac{1}{2} H^2O$ se prépare d'une manière analogue; il est parfaitement soluble dans l'eau et dans l'alcool; ses cristaux se ramassent en grumeaux.

(1) *Zeitschrift für Chemie*, t. vi, p. 577 (1870). — Voir, pour la première partie du mémoire, *Bulletin de la Société chimique*, t. xiv, p. 287 (1879).

Le *sel d'argent* est un précipité blanc, presque insoluble dans l'eau froide, fort soluble dans l'ammoniaque; il se produit lorsqu'on ajoute le sel de potasse au nitrate d'argent. La solution ammoniacale de ce sel d'argent fournit par l'évaporation à l'air des aiguilles groupées en étoiles du sel ammonié :



La *métacrésylsulfamide* a également le caractère alcoolique et forme un sel de potassium que l'acide carbonique décompose. En faisant agir le chlorure de benzoyle sur cette métamide, on obtient la benzoyl-métamide, qui est un acide.

La métacrésylsulfamide benzoylée se produit dans les mêmes circonstances que la paramide correspondante, seulement le produit sirupeux ne se prend pas en cristaux. On dissout toute la masse dans un mélange d'éther et d'alcool pour transformer le chlorure de benzoyle non attaqué en éther benzoïque, on évapore, on dissout dans le carbonate de soude, on filtre et on précipite par l'acide chlorhydrique. L'amide constitue alors un précipité sirupeux qui, au bout de quelque temps, devient cristallin. Après purification elle fond à 110-112°, se présente sous la forme de petites tables transparentes ou de prismes plats, et se dissout difficilement dans l'eau, facilement dans l'alcool et dans l'éther.

Le *sel de potassium* $\text{Az}[\text{C}^7\text{H}^7(\text{SO}^2)_m](\text{C}^7\text{H}^5\text{O})\text{K} + \frac{1}{2} \text{H}^2\text{O}$ se produit lorsqu'on dissout l'amide dans le carbonate de potasse, qu'on évapore et qu'on fait cristalliser dans l'alcool; il est très-soluble dans l'eau et dans l'alcool, et cristallise en aiguilles soyeuses groupées en sphères.

Le *sel de baryum* avec $\frac{1}{2} \text{H}^2\text{O}$ se forme lorsqu'on fait bouillir l'acide avec de l'eau et du carbonate de baryum; il cristallise en prismes aplatis.

Le *sel de calcium*, obtenu comme le sel de baryum, cristallise en aiguilles groupées en sphères, fort solubles dans l'eau et dans l'alcool.

Le *sel d'argent* se produit dans les mêmes conditions que le parasel, sous la forme de précipité blanc, fort soluble dans l'ammoniaque, peu soluble dans l'eau.

Lorsqu'on chauffe la paramide avec un excès de chlorure de succinyle à 160°, il se dégage de l'acide chlorhydrique et il se forme de la *succinyle-paracrésylsulfamide* :



La masse brun foncé, presque noire, qui se produit est pulvérisée et lavée avec de l'eau et de l'alcool bouillant. Cette amide se dissout

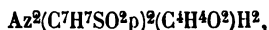
peu dans l'éther et y cristallise en prismes quadrangulaires; elle forme avec l'ammoniaque concentrée une dissolution dans laquelle l'acide chlorhydrique précipite l'acide $\text{Az}^2(\text{C}^7\text{H}^7\text{SO}^2\text{p})(\text{C}^4\text{H}^4\text{O}^2)\text{H}^3$, produit par l'addition de l'ammoniaque à l'amide.

Par l'action de l'ammoniaque sur la succinyle-crésylsulfamide, il se forme deux combinaisons, dont l'une est soluble, l'autre insoluble dans l'eau.

1° Le composé facilement soluble dans l'eau bouillante est un acide monobasique : $\text{Az}^2(\text{C}^7\text{H}^7\text{SO}^2\text{p})(\text{C}^4\text{H}^4\text{O}^2)\text{H}^3$, peu soluble dans l'eau froide, fort soluble dans l'eau et dans l'alcool bouillants; ce dernier l'abandonne pendant le refroidissement sous forme d'aiguilles cristallines fusibles à 180°. Cet acide rougit le tournesol, et se dissout à froid dans l'ammoniaque et dans les carbonates alcalins; sa solution ammoniacale donne, avec le nitrate d'argent, un précipité cristallin du sel argentique. L'acide bouilli avec la potasse dégage de l'ammoniaque.

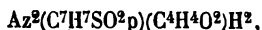
Le sel d'argent $\text{Az}^2(\text{C}^7\text{H}^7\text{SO}^2\text{p})(\text{C}^4\text{H}^4\text{O}^2)\text{H}^2\text{Ag} + \text{H}^2\text{O}$ est blanc, cristallin, fort soluble dans l'eau bouillante, et y cristallise en aiguilles. L'atome d'eau de cristallisation s'en va au-dessus de l'acide sulfurique ou à 100°.

2° La substance insoluble dans l'eau est un acide bibasique

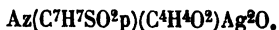


soluble dans l'alcool bouillant, et y cristallisant en aiguilles aplaties. Sa solution dans l'ammoniaque concentrée fournit, avec le chlorure de baryum et le nitrate d'argent, des précipités blancs. On a examiné les sels de baryum et d'argent.

On obtient encore cet acide insoluble bibasique en faisant bouillir le produit brut de l'action du chlorure de succinyle sur la paracrésylsulfamide avec de l'eau; il reste un résidu insoluble

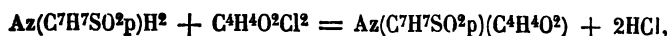


et la substance soluble qui, par le refroidissement, se sépare sous la forme d'aiguilles aplaties, est un acide $\text{Az}(\text{C}^7\text{H}^7(\text{SO}^2\text{p})(\text{C}^4\text{H}^4\text{O}^2).\text{H}^2\text{O}$, produit de l'addition de H^2O à l'amide $\text{Az}(\text{C}^7\text{H}^7\text{SO}^2\text{p})(\text{C}^4\text{H}^4\text{O}^2)$. Cet acide rougit le tournesol et est soluble dans les carbonates alcalins en dégageant de l'acide carbonique. Le nitrate d'argent donne, avec le sel de soude de cet acide, un précipité qui a pour composition



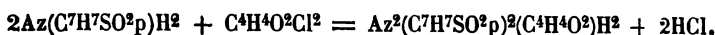
En résumé, si on fait agir le chlorure de succinyle sur la paracrésylsulfamide, il se produit deux amides.

L'une, d'après l'équation :

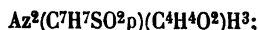


dans le cas où on prend molécules égales des deux corps.

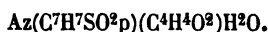
L'autre, dans le cas où deux molécules de paramide agissent sur une molécule de chlorure de succinyle :



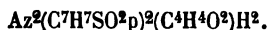
La première de ces amides est un anhydride qui se combine avec l'ammoniaque en donnant un acide monobasique



elle se combine avec l'eau en donnant l'acide bibasique



La seconde amide est un acide bibasique



Sur un acide glycolique aromatique,
par MM. W. DITTMAR et A. KEKULÉ (1).

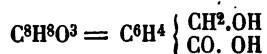
Le premier acide de cette série, indiqué par la théorie, est l'acide oxy méthyl-phénylformique (oxytoluique), qui est à l'acide toluïque ce que l'acide glycolique est à l'acide acétique. Comme il existe trois modifications de l'acide toluïque, il doit exister trois modifications de l'acide glycolique correspondant. Jusqu'à présent, les auteurs n'en ont étudié qu'un, celui de l'acide toluïque correspondant à l'acide téréphthalique et obtenu par l'oxydation du cymène du camphre (oxydation qui ne produit que de l'acide toluïque $\text{C}^8\text{H}^8\text{O}^2$ et de l'acide téréphthalique $\text{C}^8\text{H}^6\text{O}^4$); ils ont remarqué en outre la production d'acide acétique, ce qui permet de penser que le cymène renferme le groupe propyle normal et non l'isopropyle. On sépare l'acide toluïque de l'acide téréphthalique en épuisant le produit par l'éther qui dissout le premier.

Il s'agissait de transformer d'abord cet acide toluïque (méthyle-phényle-formique) en acide bromométhyle-phényle-formique. Pour cela, on fait passer du brome en vapeur dans l'acide toluïque chauffé vers 170° . L'acide bromé brut, traité par les alcalis bouillants ou la baryte, échange aisément son brome contre de l'hydroxyle.

L'acide oxytoluique qu'on obtient ainsi est soluble dans l'eau, surtout à chaud, ainsi que dans l'éther. Il cristallise en aiguilles aplaties

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. III, p. 894 (1870), n° 17.

blanches. Son point de fusion est supérieur à celui de l'acide toluïque. Son analyse, confirmée par celle du sel d'argent, conduit à la formule

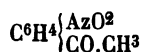


Synthèse de l'indigo,

par **MM. A. EMMERLING** et **C. ENGLER** (1).

Grâce aux dernières recherches de M. Baeyer et de ses collaborateurs, on pouvait espérer arriver à la synthèse de l'indigo. La principale difficulté qui subsistait était l'incertitude sur la position qu'occupe l'oxygène dans l'indigo. Les auteurs ont levé cette difficulté en choisissant comme point de départ l'acétophénone obtenue par la distillation d'un mélange de benzoate et d'acétate de chaux (2).

DÉRIVÉS NITRÉS DE L'ACÉTOPHÉNONE. — Suivant les conditions de l'expérience, l'acide azotique fumant transforme l'acétophénone en un produit nitré



cristallisé, ou en un produit sirupeux. Le premier s'obtient en arrosant l'acétophénone d'acide azotique fumant, en évitant une élévation de température; il se sépare un produit oléagineux, se concrétant en une masse cristalline qu'on lave à l'eau. Ce sont des aiguilles jaunes à peine solubles dans l'eau, mais se dissolvant très-bien dans l'alcool, dans l'éther et surtout dans le chloroforme. Le second s'obtient en ajoutant de l'acétophénone à de l'acide azotique fumant, chauffé à 50°; quand le mélange commence à dégager d'abondantes vapeurs rutilantes, on arrête l'action en versant le produit dans de l'eau: il se sépare alors à l'état d'un liquide jaune restant sirupeux même par un long repos, des lavages à l'eau et une dessiccation au-dessus de l'acide sulfurique: c'est un isomère du précédent.

PRÉPARATION DE L'INDIGO. — Ce n'est que la nitracétophénone sirupeuse qui fournit de l'indigo, et cela en quantité très-faible. On commence par la chauffer assez longtemps pour qu'après refroidissement elle donne une masse résineuse; il se dégage ainsi de l'eau et des vapeurs très-irritantes. On dissout ensuite le produit et on le mélange avec 10 p. de poussière de zinc et 1 p. de chaux sodée pulvérisée. On chasse le chloroforme au bain-marie et on chauffe la masse sèche dans de petits tubes. Il se vaporise un peu d'eau et un sublimé très-coloré, qui contient l'in-

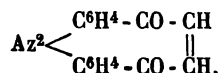
(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. III, p. 885 (1870), n° 17, et *Zeitschrift für Chemie*, t. VI, p. 593 (1870), n° 19.

(2) C. Friedel, *Comptes rendus*, t. XLV, p. 1013. 1857.

digo, ce qui se reconnaît déjà à l'odeur et aux vapeurs violettes qui se produisent lorsqu'on chauffe ce sublimé. Ce dernier donne la réaction de la cuve d'indigo lorsqu'on le traite par la chaux et le sulfate ferreux.

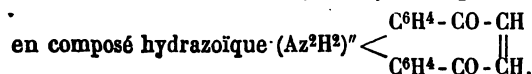
Une des raisons du faible rendement en indigo c'est l'emploi même de la poussière de zinc qui décompose ce corps, comme s'en sont assurés les auteurs.

CONSTITUTION DE L'INDIGO ET DE SES DÉRIVÉS. — L'indigo peut être considéré comme le dérivé azoïque d'une acétone

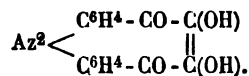


Dans sa synthèse, la molécule de la nitracétophénone se double pour perdre ensuite $2\text{H}^2\text{O}$ et 2O . C'est évidemment l'oxygène du groupe AzO^2 qui est enlevé à l'état d'eau, dont le reste HO est ensuite également enlevé par une réduction plus avancée.

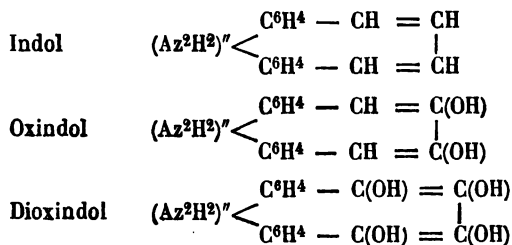
Dans la réduction de l'indigo bleu, le composé azoïque se transforme



Le premier degré d'oxydation, celui qui donne naissance à l'isatine, doit porter sur l'hydrogène de la chaîne latérale :



Les autres transformations de l'indigo s'expriment par les formules :

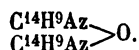


On double bien ainsi la molécule de l'isatine, mais rien ne prouve qu'elle ne doive pas l'être. Pour le reste des considérations théoriques auxquelles se livrent les auteurs, nous renverrons au mémoire original.

La méthode de préparation de l'indigo n'est évidemment pas encore applicable dans la pratique.

Sur l'anthracène mononitré, par M. TUCHSCHMID (1).

Lorsqu'on fait bouillir longtemps l'anthracène mononitré avec du zinc et de la potasse, et qu'on épuise le produit par l'alcool, on obtient une masse résineuse brune, fournissant de longues aiguilles incolores par la sublimation. Ce corps est très-soluble à chaud dans la benzine et dans l'alcool, qui l'abandonnent en longues aiguilles. Il fond à 275°. Son analyse conduit à la formule de l'azoxyanthracène



Il se dissout dans l'acide sulfurique concentré, mais en est reprécipité par l'eau à l'état d'une poudre blanche amorphe; par l'action prolongée de l'acide sulfurique chaud, il se forme un acide sulfoconjugué soluble dans l'eau.

L'acide azotique concentré dissout également à chaud l'azoxyanthracène et abandonne par le refroidissement des aiguilles jaunâtres, constituant sans doute un dérivé nitré.

Sur la naphthazarine, par M. C. LIEBERMANN (2).

La *naphthazarine* est le composé obtenu par M. Roussin en réduisant la binitronaphtaline, et qui avait été considéré un instant comme de l'alizarine. C'est M. H. Kopp qui lui a assigné ce nom, rappelant à la fois son origine et ses analogies. L'auteur a soumis ce corps, préparé comme l'indique M. Roussin, à de nouvelles analyses qui l'ont conduit à la formule $\text{C}^{10}\text{H}^6\text{O}^4$ (M. Roussin avait trouvé 1,3 % d'hydrogène de moins). Chauffé avec de la poussière de zinc, il fournit de la naphthaline.

La formule trouvée par l'auteur est celle de la *bioxynaphtoquinone*, qui est à la naphthaline ce que l'alizarine est à l'anthracène. L'auteur, ayant employé un mélange de deux binitronaphtalines, est encore dans le doute sur celle qui donne naissance à la naphthazarine.

Recherches sur le xylène, par M. N. TAWILDAROW (3).

Du xylène du goudron de houille fut traité par l'acide azotique étendu pour lui enlever le méthyl-toluène; l'isoxylène restant fut transformé en dinitro-isoxylol fusible à 93°, par l'action de l'acide nitri-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. iv, p. 61 (1871), n° 1.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. iii, p. 905 (1870), n° 17.

(3) *Zeitschrift für Chemie*, t. vi, p. 418.

que très-concentré et bouillant, puis en amidonitro-isoxyène fusible à 123°. Celui-ci enfin fut traité par de l'acide nitreux pour former la combinaison diazoïque correspondante.

Cette combinaison diazoïque, traitée par l'alcool, donne le β -nitro-xyène, qui diffère du nitroxyène connu en ce qu'il se concrète par le froid; il bout à 237-239° et fond à +2°. Densité à 17° = 1,126. Oxydé par l'acide chromique, il donne l'acide para-nitrotoluïque de MM. Beilstein et Kreusler.

La β -xylidine, dérivée du β -nitroxyène, est liquide; son oxalate se dissout dans 30 p. d'eau à 18°; son dérivé acétylé cristallise en aiguilles fusibles à 123°.

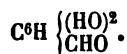
Le nitroxyène obtenu directement par le xylène préparé comme le précédent, fournit une *xylidine* identique avec la précédente, bouillant à 216° (D. à 18° = 0,985), et dont l'oxalate cristallise en lamelles solubles dans 26 p. d'eau à 21°; l'azotate forme des cristaux jaunâtres; le dérivé acétylé, peu soluble dans l'eau, fond à 123° et bout à 310°.

La xylidine, traitée par l'acide azoteux, fournit des aiguilles jaunes de *nitroxyénol* $C^8H^9(AzO^2)O$ fusible à 69°, dont la combinaison potassique forme de beaux cristaux rouges.

Dans le traitement du xylène brut par l'acide azotique, on a obtenu un acide, ayant la composition de l'acide toluïque, mais fondant déjà à 85°, donnant un sel barytique $(C^8H^7O^2)^2Ba + 2H^2O$ cristallisable en lamelles. L'auteur donne à cet acide le nom d'*acide pseudotoluïque*.

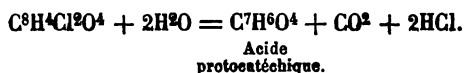
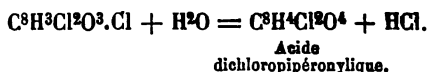
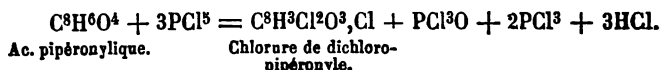
Transformation de l'acide pipéronylique en acide protocatéchique,
par MM. J. REMSEN et R. FITTIG (1).

Les auteurs ont obtenu précédemment par l'action du chlorure de phosphore sur le pipéronal un produit fournissant du dichloropipéronal par l'action de l'eau. Ce dichloropipéronal se dédouble par l'eau bouillante en acide chlorhydrique, acide carbonique, et en un composé cristallin qu'ils ont regardé comme l'*aldéhyde protocatéchique*



L'acide pipéronylique traité également par 3 mol. de PCl^5 donne un chlorure qui se décompose par l'eau en fournissant un acide chloré, peu soluble et cristallin, décomposable par l'eau bouillante en acides chlorhydrique, carbonique et *protocatéchique*. Voici la série des réactions qui donnent naissance à cet acide :

(1) *Zeitschrift für Chemie*, t. vi, p. 427 (1870), n° 14.



Les produits intermédiaires n'ont pas été étudiés, à cause de leur grande instabilité.

Sur les dérivés bromés, chlorés et autres de la coumarine,
par M. W.-H. PERKIN (1).

Dans une précédente publication (2), l'auteur a fait connaître le bibromure de coumarine, ainsi que les coumarines monobromée et bibromée. Il complète dans celle-ci l'histoire de ces dernières, dont il décrit deux modifications; il fait aussi connaître quelques autres dérivés de la coumarine.

α -bromocoumarine $\text{C}^9\text{H}^5\text{BrO}^2$. Elle se forme presque exclusivement lorsqu'on chauffe à 100° 2 p. de brome et 1 p. de coumarine, en solution dans le sulfure de carbone (à 140° il se forme de la bibromocoumarine). On l'obtient encore par l'action des alcalis sur le dibromure de coumarine $\text{C}^9\text{H}^6\text{O}^2, \text{Br}^2$. Elle cristallise dans l'alcool en longues aiguilles transparentes. Chauffée avec de la potasse, elle donne du bromure de potassium et un nouvel acide. Chauffée avec l'ammoniaque alcoolique, elle donne du bromure d'ammonium et une masse gluante, incristallisable, soluble dans l'eau. Avec le cyanure de potassium et l'alcool, elle se colore en brun et fournit, par l'addition de l'eau, une poudre amorphe d'un jaune brun. Avec l'alcool seul, à 200° , elle se décompose en partie.

α -dibromocoumarine. L'addition d'un peu d'iode au mélange de brome et de coumarine facilite beaucoup sa formation; il suffit alors de chauffer vers 110° (au bain de sel marin). On chasse le sulfure de carbone par distillation, on lave à l'iodure de potassium pour dissoudre l'iode, et l'on fait cristalliser dans l'alcool. L' α -bibromocoumarine fond à 183° et non à 174° . La potasse bouillante la décompose aisément en donnant un nouvel acide. Avec l'ammoniaque alcoolique, elle donne un composé blanc, volatil et cristallin.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 65 (1871), n° 1

(2) *Bulletin de la Société chimique*, t. XIV, p. 454.

β-bromocoumarine. L'acide acétique bouillant transforme le bromosalicylite de sodium en bromocoumarine, comme il transforme le salicylite en coumarine. En versant le produit dans l'eau, il s'en sépare une huile qui, privée de l'excès d'acide par distillation, se concrète et fournit, par cristallisation dans l'alcool, des prismes rhomboïdaux aplatis et incolores qui ont la composition de la bromocoumarine, mais qui diffèrent beaucoup de la précédente. Cette *β-bromocoumarine* est soluble dans l'alcool; elle fond à 160° (l'autre fond déjà à 110°); elle se dissout sans décomposition dans la potasse bouillante, aqueuse ou alcoolique.

β-dibromocoumarine. On l'obtient comme la *β-bromocoumarine*, en partant du bibromosalicylite de sodium. Aiguilles courtes et dures, à peine solubles dans l'alcool, fusibles à 176°, inaltérables par la potasse bouillante.

Dichlorure de coumarine. Masse cornée qui se forme par l'action du chlore sur la coumarine dissoute dans le chloroforme. La formule $C^9H^6O^2Cl^2$ se déduit de ses décompositions. La potasse le décompose comme le dibromure. Par la distillation, il se transforme en chlorocoumarine.

α-chlorocoumarine. Lorsqu'on distille 1 p. de coumarine avec 3 p. de perchlorure de phosphore, on obtient, en chauffant à 200°, un résidu liquide brun qui se transforme, par l'addition d'eau, en une masse cristalline pâteuse, qu'on purifie par cristallisation dans l'alcool et qui est la chlorocoumarine. Si l'on chauffe au delà de 200°, la masse se charbonne, et ce qui est à remarquer, c'est que cette décomposition a déjà lieu à 150° si l'on n'emploie que la moitié du chlorure de phosphore. On peut encore obtenir la chlorocoumarine en décomposant le bichlorure par la potasse. Elle cristallise en aiguilles aplaties, solubles dans l'alcool, un peu solubles dans l'eau bouillante. Elle fond à 122-123°. La potasse la décompose comme la bromocoumarine. Elle est différente de la *β-chlorocoumarine* décrite par M. Bæsecke et obtenue par l'hydrure de chlorosalicyle.

Tétrachlorocoumarine. Lorsqu'on fait passer du chlore dans du tétrachlorure de carbone tenant de la coumarine et de l'iode en dissolution, on obtient un corps oléagineux qui, purifié, fournit de petites aiguilles blanches, fusibles à 144-145°, peu solubles dans l'alcool, renfermant $C^9H^2Cl^4O^2$. La potasse alcoolique transforme ce corps en un acide non encore étudié.

Acide coumarilique. C'est l'acide qui se forme par l'action de la potasse sur l'*α-bromocoumarine* ou l'*α-chlorocoumarine*. Séparé de son

sel potassique par HCl, il forme une poudre cristalline blanche qui, par cristallisation dans l'eau bouillante, fournit de longues aiguilles. L'analyse lui assigne la formule $C^9H^6O^3$. Il fond à 192-193° et distille sans résidu, mais non sans décomposition partielle; chauffé doucement, il se sublime et émet des vapeurs suffocantes. Il est assez soluble dans l'alcool, un peu soluble dans l'eau bouillante, très-peu dans le chloroforme et dans le sulfure de carbone. Sa solution aqueuse est amère. A 180° la potasse ne le décompose pas. Ses sels alcalins, alcalino-terreux, d'argent, de plomb, de mercure et de fer, sont bien définis.

Acide bromocoumarilique $C^9H^5BrO^3$. Il s'obtient par l'action de la potasse sur l' α -bibromocoumarine. Il fond à 250°, est très-soluble dans l'alcool, très-peu dans l'eau. La potasse le décompose à 180°. C'est un acide monobasique comme le précédent.

Acide sulfocoumarilique. Lorsqu'on fait digérer pendant deux heures 1 p. de coumarine avec 5 p. d'acide sulfurique fumant, on obtient un produit soluble dans l'eau, donnant un sel de baryte soluble et cristallisable en beaux prismes. Ce sel renferme un acide monobasique formant des sels bien définis avec les alcalis et les terres alcalines. Cet acide renferme $C^9H^6O^3SO^3$.

Acide disulfocoumarilique. Si l'on augmente la proportion (8 p.) d'acide sulfurique fumant et qu'on chauffe à 160°, on obtient un mélange de l'acide précédent et d'acide disulfocoumarilique, dont le sel barytique



est insoluble dans l'eau bouillante et qu'on peut, par conséquent, facilement séparer du premier.

Ce qui, dans les dérivés bromés et chlorés, distingue la série β de la série α c'est que, dans la première, le brome ou le chlore sont dans la chaîne principale, puisqu'on peut obtenir ses différents termes par les dérivés salicyleux de même ordre; dans la série α , au contraire, le chlore paraît être dans le groupe acétique.

La bromo- et la chlorocoumarine α fonctionnent comme le bromure ou le chlorure d'acide coumarilique; s'il en est ainsi, ils doivent donner une amide par l'action de l'ammoniaque; mais ce n'est pas le cas, et cela donne à penser ou que l'acide coumarilique n'est pas un acide proprement dit, renfermant $COOH$, mais de la coumarine dans laquelle H est remplacé par HO; ou bien que cet acide éprouve une transformation moléculaire au moment de sa formation.

Sur les produits d'oxydation du durol, par M. P. JANNASCH (1).

Le durol ou tétraméthylbenzine (2) traité par de l'acide azotique concentré, étendu de 1 $\frac{1}{2}$ fois son volume d'eau, fournit un acide



qui est le troisième homologue de l'acide benzoïque, et que l'auteur nomme *acide cumylique*. Cet acide, à peu près insoluble dans l'eau froide, se dissout très-peu dans l'eau bouillante, facilement dans l'éther et dans l'alcool, moins bien dans la benzine, qui l'abandonne en longues aiguilles dures et brillantes; l'alcool le fournit en cristaux prismatiques compacts. Il distille avec la vapeur d'eau, se sublime en longues aiguilles déliées et fond à 149-150°.

Cumylate de baryum $(\text{C}^{10}\text{H}^{11}\text{O}^2)^2\text{Ba} + 7\text{H}^2\text{O}$. Prismes limpides, efflorescents dans un air sec.

Sel de calcium. Petits cristaux mamelonnés, renfermant $2\text{H}^2\text{O}$.

Il ne se forme pas en même temps d'acide isomérique.

Sur la nitration du β -naphtol,

par MM. O. WALLACH et H. WICHELHAUS (3).

Les auteurs ont pu nitrer le β -naphtol par le procédé qui a permis à Bolley de nitrer l'anthracène.

Si l'on chauffe de l'acide azotique étendu avec une solution alcoolique de β -naphtol, au bain-marie, la liqueur se colore en rouge et laisse déposer une petite quantité de matière colorée. On distille la majeure partie de l'alcool, puis on précipite le résidu par l'eau, qui sépare une substance colorée floconneuse.

On purifie celle-ci en la dissolvant dans la soude, qui laisse une résine, reprécipitant par HCl, redissolvant dans un peu d'alcool, décolorant par du charbon et faisant cristalliser finalement dans le chloroforme. Cette substance est le *dinitro- β -naphtol* $\text{C}^{10}\text{H}^5(\text{AzO}^2)^2\text{OH}$, qui cristallise en aiguilles brillantes, jaune pâle, fusibles à 195° en se colorant brusquement (le dérivé α fond à 138°). Il est très-peu soluble dans l'eau bouillante, plus soluble dans l'alcool, très-soluble dans l'éther et dans le chloroforme. Ces solutions sont jaunes. Il forme plus difficilement des sels que le dérivé α .

(1) *Zeitschrift für Chemie*, t. vi, p. 449 (1870), n° 15.

(2) *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. xiii (1870), p. 533.

(3) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. xii, p. 846 (1870), n° 16.

(4) *Bulletin de la Société chimique*, t. xiv, p. 457.

Le sel ammoniacal forme des aiguilles brillantes, rouges, perdant de l'ammoniaque à l'air. Sa solution donne, avec le nitrate d'argent, un précipité floconneux écarlate. Le sel de baryum cristallise dans l'eau bouillante en aiguilles jaunes, soyeuses et flexibles, devenant rouges à 100°.

Les auteurs s'occupent de la réduction du β -naphtol dinitré.

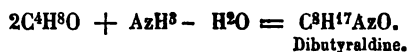
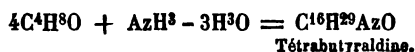
Sur l' α -naphtol mononitré,

par MM. L. DARMSTAEDTER et R. NATHAN (1).

La nitroxynaphtaline est un composé, décrit par Dusart en 1861, se formant par l'action de la chaux potassée sur la nitronaphtaline. C'est une matière colorante jaune et cristallisable. Les auteurs confirment toutes les données de Dusart, sauf pour le point de fusion que ce dernier indique à 100°, tandis qu'il est situé à 151-152°. La formule de Dusart est $C^{10}H^8AzO^3$, qui ne diffère que par H^2O de celle du *nitronaphtol*. En réalité, le produit n'est autre chose que ce dernier corps, d'après les auteurs, car on peut le transformer en composé dinitré par le procédé ci-dessus, et le produit dinitré est identique avec l' α -dinitronaphtol. On ne connaît, du reste, pas d'autre procédé que celui de Dusart pour obtenir le produit mononitré.

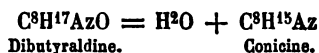
Sur la synthèse de la conicine, par M. H. SCHIFF (2).

Lorsqu'on fait agir l'ammoniaque sur l'aldéhyde butyrique, à une température qui ne dépasse pas 100°, on obtient deux bases :



Les deux bases, dont la première domine, peuvent être facilement séparées à l'état de chloroplatinates. Lorsqu'on soumet les bases libres ou leurs chloroplatinates à la distillation, on perçoit immédiatement une odeur stupéfiante.

La dibutyraldine donne des liquides indifférents, des produits basiques de condensation, et finalement une base douée des caractères de *conicine* :



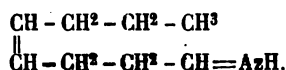
chloroplatinate en a été analysé. La base libre présente les réac-

Deutsche chemische Gesellschaft, t. III, p. 943 (1870), n° 19.

Deutsche chemische Gesellschaft, t. III, p. 946 (1870), n° 19.

tions de la conicine. C'est un poison violent qui agit absolument comme la conicine.

La formule de la conicine, déduite de cette synthèse, serait



La conicine phénylée, obtenue par l'action de l'aniline sur la dibutyraldéhyde, paraît être un corps indifférent.

Sur deux nouvelles combinaisons de la nicotine avec les chlorures de zinc et de cadmium, par M. H. VOHL (1).

Une solution alcoolique de chlorure de zinc donne, dans une solution alcoolique de nicotine, un précipité d'hydrate de zinc. Si l'on ajoute de l'acide chlorhydrique, ce précipité se redissout et la solution claire abandonne peu à peu des tables brillantes ou des prismes presque insolubles dans l'alcool et dans l'éther. Ces cristaux renferment $\text{C}^{10}\text{H}^7\text{Az.HCl} + \text{ZnCl} + 4\text{HO}$ (en équivalents). L'eau se dégage à 100° ou par l'exposition des cristaux en présence d'acide sulfurique.

On obtient de même le sel cadmique, en aiguilles concentriques, renfermant 2HO .

Sur les combinaisons d'oxéthylstrychnine, par MM. STRECKER et MESSEL (2).

On sait que M. Wurtz a obtenu la névrine par l'action du glycol chlorhydrique sur la triméthylamine; les auteurs ont tenté la même réaction sur la strychnine. Ils ont chauffé en tubes scellés, à $120-160^\circ$, de la strychnine avec le quart de son poids de glycol chlorhydrique, et ils ont obtenu ainsi le chlorure d'oxéthylstrychnine $\text{C}^{23}\text{H}^{27}\text{Az}^2\text{O}^3\text{Cl}$, cristallisant dans l'eau en faisceaux soyeux blancs. L'ammoniaque ne précipite pas la solution aqueuse de ce corps. Le chromate de potasse et l'acide sulfurique le colorent momentanément en violet.

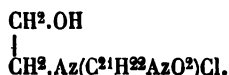
Le chloroplatinate $(\text{C}^{23}\text{H}^{27}\text{Az}^2\text{O}^3\text{Cl}) + \text{PtCl}_4$ forme un précipité cristallin jaune orangé. Avec le sulfocyanate et avec l'iodure de potassium, le chlore est peu à peu remplacé par CAzS ou par l'iode, donnant des combinaisons cristallisées. Le nitrate cristallise également. Le sulfate, obtenu avec le sulfate d'argent, forme des cristaux volumineux $(\text{C}^{23}\text{H}^{27}\text{Az}^2\text{O}^3)^2\text{SO}_4$, peu solubles dans l'alcool, solubles dans l'eau.

La baryte bouillante transforme le chlorure précédent en hydrate

(1) *Journal für praktische Chemie*, nouv. sér., t. II, p. 331 (1870), n° 17.

(2) *Zeitschrift für Chemie*, t. VI, p. 458 (1870), n° 15.

soluble dans l'alcool et s'en séparant, par l'addition d'éther, en petits faisceaux blancs $C^{23}H^{28}Az^2O^4$. On peut représenter le chlorure d'oxéthylstrychnine par une formule analogue à celle de la névrine :



Sur l'acide cyclopique, par M. A.-H. CHURCH (1).

L'auteur donne ce nom à une nouvelle substance contenue dans un succédané du thé, le *cyclopia Vogelii*. Il se dépose à l'état d'une poudre jaune lorsqu'on fait macérer dans l'eau 1/2 kilog. des feuilles desséchées, contenues dans un nouet, qu'on exprime sous l'eau de temps en temps. On le purifie par cristallisation dans l'alcool. Sa composition correspond à l'une des deux formules $C^7H^8O^4$ ou $C^{14}H^{18}O^8$; dans le premier cas l'acide est bibasique; dans le second, tétrabasique. Cet acide présente une fluorescence très-prononcée, qui s'observe très-bien lorsqu'on en dissout un cristal dans la soude et qu'on regarde la solution au soleil; après quelques jours cette fluorescence disparaît.

**Recherches sur l'Iva (*Achillea moschata*),
par M. A. de PLANTA-BEICHENAU (2).**

L'iva, qui depuis quelques années sert à fabriquer une liqueur amère, renferme des principes non encore étudiés.

La plante, privée de sa racine, fut séchée, pulvérisée et soumise à la distillation dans la vapeur d'eau pour en extraire l'huile essentielle. On obtint en même temps une décoction qui fut évaporée à consistance d'extraît. Enfin la plante ainsi épuisée fut de nouveau séchée et épuisée par de l'alcool, qui fournit une teinture verte très-amère.

L'essence d'iva est d'un vert bleuâtre, d'une odeur particulière et d'une saveur rappelant celle de la menthe. Sa densité à 15° est égale à 0,9346. Elle commence à distiller à 170°, mais la majeure partie passe de 180 à 210°; entre 210 et 230° il ne passe que peu de liquide, et de 230 à 240° le produit distillé est brun et possède une odeur de vermouth. Le résidu est visqueux, brun foncé, insoluble dans l'alcool bouillant, soluble dans l'éther et dans l'essence de térébenthine.

Les portions entre 170 et 190° et entre 190 et 210° correspondent à la formule $C^{12}H^{20}O$ ou le double $C^{24}H^{40}O^2$; les portions moins volatiles accusent moins de carbone et moins d'hydrogène. Enfin le produit

(1) *Chemical News*, 1870, t. xxii, p. 2.

(2) *Annalen für Chemie und Pharmacie*, t. clv, p. 145. Août 1870.

résineux, purifié par dissolution dans l'éther, renferme $C^{14}H^{20}O$.

L'essence rectifiée (de 170 à 210°) est jaunâtre, d'une odeur très-agréable et très-pénétrante, d'une saveur chaude et amère.

La teinture alcoolique renferme un principe amer, l'*ivaine*, qu'on isole en précipitant par une solution alcoolique d'acétate de plomb et évaporant au bain-marie la liqueur filtrée, après l'avoir traitée par l'hydrogène sulfuré pour enlever l'excès de plomb.

Le résidu brun renferme, outre l'*ivaine*, deux autres principes amers, l'*achilléine* et la *moschatine*. Ces derniers étant solubles dans l'acide acétique, on traite le résidu par cet acide, puis par l'eau, et on le redissout dans l'alcool absolu. Cette solution est enfin traitée par du noir animal, qui lui enlève un peu d'acide stéarique et de matière colorante.

L'*ivaine*, privée d'alcool, est jaune et de la consistance de la térébenthine. Sa solution alcoolique est très-amère; elle est insoluble dans l'eau. Sa composition est exprimée par la formule $C^8H^{14}O$ qui, si on la triple, devient $C^{24}H^{42}O^3$, différant de celle de l'essence par H^{20} .

Achilléine $C^{30}H^{38}Az^2O^{15}$. Ce principe amer, identique avec celui retiré par Zanon de l'*achillea millefolium*, se rencontre en grande quantité dans l'extrait aqueux de l'iva. Pour l'en retirer, on l'épuise par de l'alcool absolu; on concentre la solution alcoolique, qu'on additionne ensuite d'eau; on précipite ainsi la *moschatine* qui accompagne l'*achilléine*. La solution renferme l'*achilléine* et quelques acides qu'on enlève par l'agitation avec de l'hydrate de plomb; on traite alors la liqueur filtrée par l'hydrogène sulfuré et on l'évapore à sec. Enfin on reprend le résidu par de l'alcool absolu qui ne dissout que l'*achilléine*.

Ce principe forme une masse cassante, d'un rouge brun, soluble dans l'eau, déliquescente, insoluble dans l'éther, à réaction alcaline. Elle n'est précipitée ni par l'acétate neutre, ni par le sous-acétate de plomb. Elle forme des sels que l'auteur n'a pas encore étudiés.

Moschatine. Ce principe, qui accompagne, comme on l'a vu, l'*achilléine*, en diffère par sa saveur et ses autres caractères; elle est plus soluble dans l'alcool absolu, à peine soluble dans l'eau, un peu soluble dans l'eau bouillante; elle a pour composition $C^{21}H^{27}AzO^7$.

Achillétine. L'*achilléine*, bouillie longtemps avec de l'acide sulfurique étendu, fournit une poudre brune qui se distingue de l'*achilléine* par l'absence complète d'amertume. Il se forme en même temps du sucre, un principe volatil aromatique et de l'ammoniaque. Ce produit, que l'auteur nomme *achillétine*, est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool. Il renferme $C^{11}H^{17}AzO^4$.

**Recherches sur la semence du garou,
par M. Art. CASSELMANN (1).**

Le fruit du garou (*daphne mezereum*) fournit 31 % d'une huile jaune dont l'odeur, assez fugace, rappelle celle des cantharides. Elle exerce sur la peau une action très-irritante, et l'alcool qu'on a agité avec l'huile possède la même propriété. C'est une huile siccative qui renferme 90 % de linoléine et d'oléine, et 10 % d'un mélange de stéarine, de palmitine et de myristine.

La graine, privée d'huile par expression, cède à l'éther un reste d'huile, de la cire et une résine; l'alcool fort en extrait ensuite encore une résine brune, qui renferme le principe actif du garou et dont une portion seulement est soluble dans l'alcool à 70 centièmes. La portion insoluble dans l'alcool faible est une poudre jaune qui peut fournir des cristaux différents de la daphnine, car ils ne donnent pas de sucre par l'action de l'acide sulfurique; ils diffèrent aussi de l'ombelliférone; ils sont peu solubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et sublimables. Chauffés, ils répandent l'odeur de la coumarine. L'auteur désigne cette substance sous le nom de *coccognine* et lui assigne la formule $C^{20}H^{22}O^8$.

**Sur l'hyosciamine et sur d'autres principes contenus dans
la jusquiame, par M. H. HOEHN (2).**

On épuise la graine de jusquiame à deux reprises par l'alcool à 90 centièmes, et l'on traite chaque teinture séparément. La première, privée d'alcool par la distillation, abandonne une résine jaune-brun, azotée, renfermant après purification $C^{55}H^{70}Az^{20}O^{16}$; le résidu, versé dans un entonnoir, se sépare en deux couches, l'une aqueuse, l'autre oléagineuse et plus légère; on les sépare et on agite plusieurs fois la dernière avec de l'eau qu'on ajoute ensuite à la première couche.

L'extrait aqueux, à réaction acide, étant filtré après concentration, est alors neutralisé par de la potasse et agité avec du chloroforme. Le chloroforme laisse par l'évaporation une petite quantité (1 gr. par 5 1/2 kil. de graine) d'hyosciamine impure, jaunâtre, poisseuse et douée d'une odeur stupéfiante; redissoute dans l'alcool faible qu'on évapore ensuite lentement sur de l'acide sulfurique, elle se sépare en flocons cristallins. Mais elle est encore colorée et accompagnée d'un

(1) *Zeitschrift für Chemie*, t. vi, p. 681 (1870), n° 22.

(2) *Neues Repertorium für Pharmacie*, t. xix, p. 390. — *Zeitschrift für Chemie*, t. vi, p. 663 (1870), n° 22.

principe étranger; on la purifie en la redissolvant dans le chloroforme, agitant celui-ci avec de l'eau acidulée; puis la solution acide, saturée par un carbonate alcalin, de nouveau avec du chloroforme. Celui-ci abandonne alors l'hyosciamine amorphe et jaunâtre qu'on ne peut plus faire cristalliser.

Quant au chloroforme qui avait été agité avec de l'eau acidulée, et privé ainsi d'hyosciamine, il abandonne par l'évaporation une substance cireuse blanche, formée d'un amas d'aiguilles et qui accompagnait l'hyosciamine. Cette substance, qui renferme $C^{16}H^{30}O^3$, fond à $208-210^\circ$, mais se ramollit déjà à 120° ; elle est sans odeur et sans saveur, non sublimable, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool fort et dans le chloroforme.

La liqueur aqueuse alcaline, avec laquelle le chloroforme avait été agité, renferme une autre substance. On la sursature par un léger excès d'acide chlorhydrique, puis on la précipite par du tannin pur, dont il faut éviter d'ajouter un excès; on obtient ainsi un précipité jaunâtre qu'on lave à l'eau, et qu'on redissout dans l'alcool faible. Cette solution, additionnée de carbonate de plomb récemment précipité, est évaporée à sec, et le résidu est repris par de l'alcool fort, qui abandonne ensuite par l'évaporation une masse visqueuse jaune, amère, inodore, soluble dans l'eau et dans l'alcool. On la purifie en répétant le traitement précédent au tannin, et l'on obtient finalement une masse moins colorée, amorphe, pulvérulente, amère, sans réaction alcaline et non azotée. C'est une glucoside que l'auteur nomme *hyoscipicrine* et qui a pour composition $C^{27}H^{52}O^{14}$. L'acide chlorhydrique la dédouble à chaud en sucre fermentescible et en flocons jaunâtres insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et dans l'éther, mais incristallisables, fusibles à 204° et ayant pour composition $C^{14}H^{24}O^4$. Le dédoublement de l'hyoscipicrine a lieu suivant l'équation



La solution d'où s'est séparé le précipité tannique renferme de l'acide butyrique, qu'on a pu isoler.

La seconde teinture alcoolique des graines de jusquiame, traitée comme la première, fournit une hyosciamine presque incolore, mais également incristallisable. On obtient enfin une nouvelle quantité d'hyosciamine en traitant à l'eau acidulée les graines épuisées par l'alcool, neutralisant par l'ammoniaque, évaporant à consistance sirupeuse, épuisant ce résidu par de l'alcool acidulé, évaporant la solution alcoolique, neutralisant le résidu par de l'ammoniaque et l'agitant

avec du chloroforme. La quantité totale d'hyosciamine extraite des graines de jusquiame a été de 0,06 %.

L'auteur confirme les données des autres auteurs sur l'hyosciamine. Cette base peut être précipitée par le chlorure de platine, mais il faut qu'elle soit en solution concentrée et que le chlorure de platine ne soit pas en excès, car il redissout le précipité. Les sels d'hyosciamine sont incristallisables comme la base elle-même. Le *chloraurate*



a été obtenu par l'évaporation de sa solution alcoolique en amas mamelonnés d'un beau jaune d'or, présentant sous le microscope une structure cristalline; on a pu y reconnaître des tables hexagonales. Ce sel fond à 70°. L'auteur a trouvé pour la base libre la composition $\text{C}^{18}\text{H}^{28}\text{Az}^2\text{O}^3.1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, et il donne la préférence à cette formule sur celle déduite du chloraurate; il pense qu'on peut la regarder comme une atropine dans laquelle 1 atome d'hydrogène est remplacé par du méthylammonium $\text{C}^{17}\text{H}^{22}(\text{CH}^3\text{H}^3\text{Az})\text{AzO}^3$. Chauffée avec de la potasse, elle éprouve le même dédoublement que l'atropine; il se dégage des vapeurs fortement alcalines, ayant l'odeur de la méthylamine, et il se forme une base sentant la conicine et un acide cristallisable en aiguilles, presque insoluble dans l'eau froide, fusible à 100-103°, paraissant identique avec l'acide atropique, dont il possède la composition.

Sur la composition de l'huile de palme,
par **M. OUDEMANS Jun. (2).**

Nous n'indiquerons ici que les résultats auxquels ont conduit les analyses de l'auteur :

Trioléine	26.6 %
Tristéarine	} 33.0
Tripalmitine	
Trimyristine (?)	
Trilaurine	} 40.4
Tricaprine	
Tricapryline	
Tricaproïne	

Transformation de l'albumine en urée, par M. O. LÖEW (3).

L'auteur a répété les nouvelles expériences de M. Béchamp sur ce sujet, et, comme autrefois M. Staedeler, il n'a pas pu trouver d'urée

(1) Il doit y avoir ici quelque faute d'impression.

(2) *Journal für praktische Chemie*, nouv. sér., t. II, p. 393 (1870), n° 19.

(3) *Journal für praktische Chemie*, nouv. sér., t. II, p. 289 (1870), n° 17.

dans les produits d'oxydation des matières albuminoïdes (albumine, caséine, glutine, syntonine) sous l'influence du permanganate de potasse. Il a constaté, en outre, que l'urée n'est en effet pas attaquée par le permanganate à froid, et qu'à chaud cette oxydation est lente et donne de l'eau, de l'azote et de l'acide carbonique.

Sur la composition des excréments de chauve-souris d'Egypte,
par **M. O. POPP** (1).

Ces excréments, recueillis dans une caverne, étaient en masses stactitiques jaunes, à structure cristalline. Ils se dissolvent facilement et en totalité dans l'eau, partiellement dans l'alcool. La solution aqueuse, fraîche, est acide; mais sa réaction ne tarde pas à devenir alcaline. Ce qui caractérise ces excréments, c'est qu'il sont presque entièrement formés d'urée. Voici, du reste, le résultat de leur analyse immédiate :

Urée	77,80
Acide urique	1,25
Créatine	2,55
Phosphate de soude	13,45
Eau éliminable à 100°	3,66
Portion insoluble dans l'eau	0,575
	99,285

Sur les produits de dédoublement des matières albuminoïdes,
par **M. W. KNOP** (2).

L'auteur revient sur l'action qu'exerce l'acide sulfurique en présence de l'alcool sur les matières protéiques (3).

La solution, saturée par la chaux, renferme un premier produit de dédoublement, l'ammoniaque. Après avoir entièrement précipité la chaux par le carbonate d'ammoniaque, on obtient une solution qui, évaporée, laisse un sirop d'où se sépare de la leucine, deuxième produit de dédoublement; on ajoute un peu d'eau, on filtre et on additionne la solution d'alcool jusqu'à ce qu'il commence à s'en séparer un précipité floconneux; on filtre de nouveau, on évapore et on continue ainsi jusqu'à ce qu'il ne se sépare plus de leucine. Le résidu renferme alors le troisième produit de dédoublement de l'albumine, combiné à la soude et à l'ammoniaque; ce composé possède une odeur sulfurée et alliée. Le chlore et le brome ajoutés à sa solution y produisent des précipités. Le dérivé chloré s'obtient le plus facilement

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLV, p. 351. Septembre 1870.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. III, p. 969 (1870), n° 19.

(3) *Bulletin de la Société chimique*, t. XIV, p. 428.

en ajoutant du chlorate de potasse à la solution chlorhydrique chaude, seulement une partie de la substance est détruite.

Le chlorure de soufre agit sur ce composé en donnant une substance jaune, insoluble dans le sulfure de carbone, l'alcool et la benzine.

Sur la présence constante de l'urée dans la bile,
par **M. O. POPP** (1).

Jusqu'à présent l'urée n'a été signalée dans la bile que dans certaines conditions pathologiques. L'auteur a constaté que sa présence est normale. Pour la retirer, il étend la bile de son volume d'eau et la précipite par un excès de sous-acétate de plomb, puis évapore à sec la liqueur filtrée, après l'avoir traitée par l'hydrogène sulfuré. La masse saline qui reste renferme de l'acétate de soude et de l'urée, qu'on peut séparer par des traitements fractionnés par l'alcool absolu.

La bile du porc paraît renfermer relativement plus d'urée que celle du bœuf. De nouvelles recherches feront connaître quelle est la proportion d'urée; cette paraît être en rapport avec le degré de consistance de la bile.

CHIMIE TECHNOLOGIQUE.

Sur l'exploitation du gaz oxy-hydrique à New-York,
par **M. H. VOGEL** (2).

La ville de New-York possède un établissement assez considérable, fabriquant les gaz oxygène et hydrogène par les procédés si ingénieux de M. Tessié du Motay. Cette compagnie fournit du gaz oxygène, renfermé dans des cylindres en fer, à raison de 5 dollars les 60 gallons comprimés à 10 atmosphères (ce qui fait environ, ramenés à la pression ordinaire, 2 mètres cubes 270 lit.).

La fabrication, basée sur l'action de l'air sur un mélange de soude et de manganèse, puis sur celle de la vapeur d'eau sur le permanganate formé, s'opère comme il suit. On commence par arroser d'eau un mélange de 1 p. de peroxyde de manganèse et de 1/2 p. de soude caustique, on évapore dans une capsule de fer en brassant bien le mélange, puis l'on calcine et l'on introduit la masse dans des cornues en

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLVI, p. 88. Octobre 1870.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. III, p. 901 (1870), n° 17.

fer. Pour empêcher la fusion de la masse, on la mélange préalablement avec de l'oxyde de cuivre ou de l'oxyde de manganèse. On la dispose sur un grillage qui laisse dans la cornue un espace vide au-dessous et au-dessus. Les cornues ont 6 pieds de long et 2 p. de diamètre, et sont disposées dans un fourneau en deux rangées de six, placées dos à dos; chaque cornue reçoit 900 livres de mélange. L'air et la vapeur pénètrent par la partie supérieure de la cornue, traversent la masse poreuse et ressortent par la partie inférieure. On fait arriver l'air, lavé à la soude caustique, lorsque la cornue est au rouge cerise; après un quart d'heure, on remplace l'air par de la vapeur d'eau fournie par un générateur voisin. Après 10 minutes, tout l'oxygène fixé se trouve de nouveau éliminé; on le reçoit dans un gazomètre en tôle après lui avoir fait traverser un condenseur où il se débarrasse de l'excès de vapeur d'eau. Du gazomètre on distribue ensuite à volonté le gaz dans les cylindres où on le comprime. La compagnie fait par jour 30,000 pieds cubes (840 mètres cubes). Généralement une des deux rangées de 6 cornues reçoit l'air tandis que l'autre rangée reçoit la vapeur d'eau (1).

L'hydrogène, qui s'obtient en chauffant de la chaux avec de l'anthracite : $2\text{CaH}^2\text{O}^2 + \text{C} = 2\text{CaO} + \text{CO}^2 + 4\text{H}$, se prépare dans des cornues toutes semblables. L'opération dure 15 minutes, après lesquelles on fait arriver de la vapeur d'eau pour hydrater de nouveau la chaux, et l'on répète cette série d'opérations jusqu'à ce que tout le charbon ait été employé, ce qui dure trois semaines. Cet hydrogène est livré dans des cylindres où il est comprimé à 10 atmosphères, à raison de 10 cent. le pied cube (3 fr. 50 environ le mètre cube). La consommation de l'hydrogène est beaucoup plus faible que celle de l'oxygène, puisque généralement on le remplace par le gaz d'éclairage.

Sur la préparation de l'alun, par M. P. SPENCE (2).

La matière première est un minéral des Indes occidentales, connu sous le nom de *rotondo phosphat*, et formé d'alumine, d'acide phosphorique et d'un peu de fer. On bocarde le minerai et on le chauffe au rouge, avec du charbon, dans des fours à chaux, puis on l'introduit dans des chaudières doublées de plomb, renfermant de l'acide sulfurique de 1,6 de densité. On favorise la dissolution en dirigeant dans

(1) Cette description est la reproduction exacte de la manière d'opérer de M. Tessié du Motay.

(2) *Patente anglaise*, du 9 juin 1870.

l'acide un courant de vapeur d'eau. Quand la dissolution est opérée, on étend d'eau de manière à amener la densité à 1,45. La solution est alors soumise à un courant de gaz ammoniac provenant des eaux de condensation du gaz d'éclairage.

Suivant la richesse en alumine, il faut 600 à 900 gallons de ces eaux pour une tonne de minerai. Quand on fait passer une quantité suffisante d'ammoniaque, on décante la solution dans des vases de plomb où elle cristallise. Les eaux mères renfermant des phosphates sont utilisables comme engrais.

**Conservation de l'acide sulfurique,
par MM. BALMAIN et MENZIES.**

D'après MM. Balmain et Menzies, on peut conserver l'acide sulfurique dans des vases en fer. Trois conditions sont nécessaires pour cela :

- 1° L'acide doit avoir au moins une densité de 1,65;
- 2° L'accès de l'air doit être évité pour empêcher l'oxydation du fer;
- 3° L'acide ne doit contenir aucune matière attaquant le fer.

**Procédé d'étamage à froid du cuivre, du laiton et du fer,
par M. STOLBA, à Prague (1).**

Pour appliquer ce procédé, il faut que la pièce à étamer soit bien décapée et bien dégraissée.

On se procure :

- 1° De la poudre de zinc qu'on prépare en coulant du zinc dans un mortier de fer chauffé. Dès que le zinc se solidifie on le pulvérise, ce qui est alors facile ; on tamise la poudre ainsi obtenue ;
- 2° Une solution de 5 à 10 % de chlorure d'étain additionnée d'un peu de bitartrate de potasse.

On prend de cette solution sur un chiffon et on en frotte l'objet à étamer, puis on le frotte avec un peu de poudre de zinc et on recommence.

Le sel d'étain, décomposé par le zinc, fournit de l'étain métallique qui se dépose sur l'objet et y adhère très-fortement.

Ce procédé est très-utile pour recouvrir les appareils de fer ou d'acier exposés à se rouiller.

Ce procédé pourrait acquérir un grand intérêt si on pouvait arriver à un étamage aussi parfait que celui obtenu par la voie sèche.

L'auteur s'occupe d'obtenir le nickelage par un procédé analogue.

(1) Dingler's *Polyt. Journ.*, 1870, p. 308.

De l'émaillage du fer (1).

Ce qui rend l'émaillage du fer difficile c'est la grande différence de dilatation qui existe entre les métaux et les corps vitrifiés.

Pour atténuer cette différence, on dépose une première couche d'émail qui ne fond que très-difficilement, garde une certaine porosité et par conséquent peut suivre les dilatations du métal, ensuite on met un émail fusible.

L'émail qui doit rester poreux se compose de :

30	parties de quartz pulvérisé,
16	— de borax,
3	— carbonate de plomb.

On fond le tout ensemble, puis on ajoute :

9	parties de quartz,
8	— de terre de pipe,
1/2	— magnésie.

Ce sont ces dernières matières qui donnent à la masse la porosité et le peu de fusibilité.

L'émail fusible que l'on met comme couverture se compose de :

37.5	parties de quartz en poudre,
27.5	— borax,
30	— oxyde de zinc,
15	— carbonate de soude,
10	— salpêtre,
5	— magnésie.

Perfectionnement de la pile de Bunsen,
par **M. LASCHINOFF (2).**

Tous ceux qui ont eu à monter des piles électriques savent combien le remplissage des éléments est gênant et ennuyeux. Pour simplifier cette opération, l'auteur a construit un élément de Bunsen, de telle sorte qu'il soit chargé en le retournant sur lui-même. Pour arriver à ce but, au-dessus d'un élément de Bunsen à charbon creux, on met un autre pot destiné à recevoir les liquides au repos.

Les deux pots superposés sont serrés par une plaque de caoutchouc durci, qui est prise entre leurs bords ; elle est percée de trous : l'un au-dessus du vase en charbon pour laisser passer un vase en verre fermé, qui s'adapte hermétiquement sur le charbon creux ; l'autre au-dessus du zinc.

Les deux pots de pile sont réunis par un collier en bois à vis. Quand

(1) Dingler's *Polytech. Journ.*, t. cxcviii, p. 136.

(2) Dingler's *Polytechn. Journal*, t. cxcviii, p. 123.

on retourne l'élément ainsi monté, l'acide sulfurique étendu va dans le pot où ne se trouve pas de zinc, et l'acide nitrique dans le vase en verre qui surmonte le charbon.

Un simple retournement met l'appareil soit en marche, soit en repos.

**Extraction de l'argent contenu dans les pyrites de cuivre,
par M. CLAUDET (1).**

Dans le traitement des pyrites de cuivre d'Espagne et de Portugal par la voie humide (chloruration des minerais grillés), on obtient une liqueur qui contient, outre le cuivre, un peu d'argent et d'autres métaux.

Jusqu'à présent, on avait précipité en même temps le cuivre et l'argent par le fer métallique ; on a proposé différents procédés pour les séparer.

M. Claudet sépare l'argent avant la précipitation du cuivre ; il emploie pour cela l'iodure de potassium ou un autre iodure soluble.

Le chlorure d'argent qui est en dissolution dans la liqueur cuivrique se trouve ainsi transformé en iodure. On étend alors légèrement la solution jusqu'à ce qu'il se produise un léger trouble ; il se forme un précipité de chlorure de cuivre qui entraîne avec lui l'iodure d'argent. L'introduction d'un courant de vapeur facilite le mélange de la solution d'iodure avec celle des chlorures.

D'après plusieurs essais, on a établi que les pyrites du Portugal renferment 8 parties d'argent sur 10,000 ; de sorte qu'on sait la quantité d'iodure à ajouter pour précipiter l'argent sans en prendre un excès.

La liqueur claire est décantée ; le dépôt contient l'iodure d'argent, accompagné de chlorure, d'oxychlorure de cuivre, d'un peu de sels de fer et de plomb et d'oxyde de fer.

On enlève les sels de cuivre par de l'acide chlorhydrique très-étendu. Le précipité lavé est chauffé avec de l'eau ; on y ajoute alors du zinc ; l'iodure d'argent est réduit, il se forme de l'iodure de zinc. On sépare cet iodure par filtration et on cherche sa teneur en iode.

On se sert de cet iodure pour reprécipiter de l'argent dans une liqueur cuivrique nouvelle.

On économise ainsi l'iode, ce qui diminue les dépenses.

(1) *Dingler's Polyt. Journ.*, novembre 1870, t. cxcviii, p. 366.

Sur une nouvelle méthode de séparation industrielle de l'or et de l'argent, par M. F. GUTZKOW (1).

L'affinage par l'acide sulfurique et la précipitation de l'argent par le cuivre présentent certains inconvénients, notamment le peu de solubilité du sulfate d'argent, ce qui nécessite l'emploi de grandes quantités d'eau, et la quantité de sulfate de cuivre qui résulte de l'opération et qui est souvent d'un placement difficile. L'auteur a appliqué à l'affinerie de l'or et de l'argent de San Francisco une nouvelle méthode basée sur la réduction du sulfate d'argent par le sulfate ferreux.

La masse trouble, semi-fluide, résultant de l'action de l'acide sulfurique sur le métal à affiner, est versée encore chaude dans des chaudières en fonte, spacieuses, remplies d'acide sulfurique de 58°B, chauffé à 110°; on ajoute une petite quantité d'eau, et après quelques minutes on décante la solution éclaircie dans une seconde chaudière, pouvant être refroidie extérieurement par de l'eau. Pour un quintal d'argent (50 k.) il faut employer environ 10 pieds cubes (environ 300 lit.) d'acide sulfurique à 58°B. La petite quantité d'eau à ajouter est destinée à ramener l'acide de l'affinage au même degré, et on la calcule en conséquence. Elle a encore pour but d'opérer la précipitation du sulfate de plomb. Cette précipitation entraîne toutes les matières, notamment l'or, qui se trouvent en suspension. Quand la solution, éclaircie et décantée, est refroidie à 30 ou 40°, on la décante de nouveau dans la première chaudière, comme acide à 58°B., et on recueille, à l'aide de pelles en fer, les croûtes cristallines dures et jaunâtres de sulfate d'argent qui se sont déposées dans la deuxième chaudière, puis on les étale sur le double fond d'une caisse mobile doublée de plomb. On arrose ensuite ces cristaux avec une solution bouillante et concentrée de sulfate de fer, recueillant à part les premières portions qui renferment du sulfate de cuivre. Quand ce dernier a été entièrement dissous, on reçoit le liquide dans un vase à grande surface, où l'argent se trouve peu à peu réduit; on achève la réduction en le traitant par du sulfate de fer jusqu'à ce que les eaux qui s'écoulent possèdent la couleur franche du sulfate ferreux. On lave cet argent à l'eau, on le comprime sous une presse hydraulique et on le fond.

Quant à la solution de sulfate de fer, on la régénère en la faisant séjourner dans des auges doublées de plomb, dans lesquelles on a placé des lames de fer, qui réduisent le sulfate ferrique; le peu de cuivre et

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 114 (1871), n° 2.

d'argent qui s'y déposent encore est ajouté aux cristaux d'une nouvelle opération. Pour un quintal d'argent, il faut environ 20 pieds cubes (environ 600 litres) de solution de vitriol vert.

Extraction du cuivre des pyrites de fer grillées en Angleterre (1).

Les pyrites de fer grillées sortant des fours à pyrites et provenant en partie de Norvège, de Portugal et d'Espagne, donnent un résidu qui se compose en grande partie d'oxyde de fer contenant de 3 à 5 p. % de cuivre, 4 p. % de soufre, 4 p. % de silice, et des traces de plomb et d'argent.

Ce résidu, mélangé avec du chlorure de sodium, puis réduit en poudre, est chauffé dans des fours à réverbère très-longes. Sous l'influence de l'oxygène de l'air, le soufre est transformé en acide sulfurique, qui réagit sur le chlorure de sodium en produisant de l'acide chlorhydrique, lequel se combine au fer, au cuivre et à l'argent.

Pendant la calcination, une partie du chlorure de cuivre est entraînée avec les vapeurs d'acide chlorhydrique; on le recueille en faisant passer le mélange gazeux, à la sortie du four à réverbère, dans une cheminée à condensation contenant du coke arrosé par un courant d'eau.

Le grillage étant terminé, on retire la masse du four à réverbère et on la jette, après refroidissement, dans des cuves où on la fait digérer avec le liquide acide provenant de la cheminée à condensation.

L'épuisement se fait méthodiquement, et les solutions contenant les chlorures de fer, de cuivre, de plomb, d'argent, ce dernier se dissolvant dans l'eau à la faveur de l'excès de sel marin, sont précipitées par des débris de fer ou du fer en éponge. Le fer en éponge est préparé par calcination, dans des fours à moufle, avec les résidus d'oxyde de fer et de la houille.

On obtient ainsi du cuivre impur de cémentation.

Pour le purifier, on le lave, puis on le fond dans des fours à réverbère; il donne alors du cuivre noir, lequel, sous l'influence d'une flamme oxydante, se transforme en cuivre rosette, que l'on fond enfin en lingots.

La plus grande partie de l'oxyde de fer resté insoluble lors du lessivage est presque pure; il ne contient plus que quelques centièmes de silice; aussi est-il employé, soit pour former les soles des fours à puddler, soit pour la production de la fonte.

(1) *Moniteur scientifique* (juin 1871).

Séparation de l'argent et du plomb (1).

On sait que l'opération désignée sous le nom de pattinsonage a pour but de séparer du plomb, après un affinage préalable, l'argent qu'il renferme toujours. Elle consiste essentiellement dans la mise à profit méthodique de cette propriété que possède tout alliage fondu de plomb et d'argent, d'abandonner par un refroidissement graduel et ménagé des cristaux de plomb pauvre en argent, tandis que l'argent se concentre dans la partie liquide.

Le procédé suivant tend à se substituer au pattinsonage comme étant plus rapide et plus avantageux.

On traite du plomb d'œuvre argentifère fondu dans des chaudières de fonte par du zinc fondu. On mélange la masse au moyen d'agitateurs mécaniques; on laisse ensuite reposer et refroidir lentement. Dans ces circonstances, le zinc s'empare de la presque totalité de l'argent, du cuivre, de l'or et de l'arsenic que renfermait le plomb, et vient nager à la surface sous la forme d'une écume qu'on enlève assez facilement au moyen de pelles en fer en forme d'écumoirs. On répète deux ou trois fois ce traitement.

Le plomb retient 1/2 p. 100 de zinc environ qu'il faut lui enlever. On y arrive en faisant traverser le bain de plomb chauffé au rouge par un courant de vapeur d'eau surchauffée. Le zinc passe à l'état d'oxyde et est entraîné, par le courant de vapeur et de gaz, dans de grandes chambres de condensation convenablement disposées. Le plomb ainsi obtenu est assez pur si le plomb d'œuvre, point de départ, était exempt d'antimoine.

Les écumes de zinc contenant l'argent sont rassemblées et fondues dans une chaudière; elles se séparent en plomb encore un peu argentifère, que l'on ajoute à une nouvelle opération de plomb d'œuvre et et en écumes de zinc plus riches en argent. Ces écumes enrichies sont traitées par la vapeur d'eau surchauffée, à une température voisine du rouge. Le zinc s'oxyde et il se sépare du plomb contenant de 1 à 2 p. 100 d'argent, qu'on passe à la coupellation.

**Sur la nitroglycérine et les diverses dynamites,
par MM. Ch. GIRARD, A. MILLOT et G. VOGT.**

Les auteurs ont suivi d'abord les procédés de fabrication indiqués par MM. E. Kopp et Nobel.

On traite la glycérine marquant 30° B. par six fois son poids d'un

(1) *Moniteur scientifique* (juin 1871).

mélange formé de 1 partie d'acide nitrique à 48 ou 50° et de 2 parties d'acide sulfurique à 66°.

Les acides étant placés dans un vase refroidi par l'eau à 18° C., on y laisse tomber la glycérine en réglant l'écoulement de telle façon que la température ne dépasse pas 23° C. De plus, on doit agiter constamment le liquide pour qu'une forte proportion de glycérine ne se trouve pas brusquement en présence de l'acide nitrique (1).

Toutes ces précautions sont indispensables pour prévenir les explosions. Il est également nécessaire d'employer des acides au titre indiqué ci-dessus. La totalité de la glycérine étant ajoutée dans les acides, on verse le mélange dans six fois son poids d'eau; la nitroglycérine se sépare alors sous forme d'un liquide sirupeux et légèrement opalin. On la lave à deux reprises différentes avec de l'eau, puis avec une solution alcaline, et on termine l'opération par un dernier lavage à l'eau. Par ce procédé, 100 grammes de glycérine ont donné 130 grammes de nitroglycérine.

Le rendement a été encore augmenté en employant une proportion plus grande d'acide nitrique, sur les conseils de M. Berthelot.

En faisant agir 3 p. d'acide nitrique et 3 p. d'acide sulfurique sur 1 p. de glycérine, on obtient 1,75 de nitroglycérine, ce qui représente es 5/7 du rendement théorique. La densité de la nitroglycérine ainsi préparée est de 1,60 à 13° C.

On doit la dessécher à l'aide du carbonate de potassium, le chlorure de calcium produisant un dégagement de chlore. Soumise à une température de — 20° pendant plusieurs heures, la nitroglycérine ne cristallise pas; elle ne doit, à cause de sa viscosité, se solidifier que par un froid très-prolongé.

Fabrication industrielle. — Pour éviter les dangers que présente la fabrication en grand de la nitroglycérine, les auteurs ont dû recourir au procédé suivant qui résume, à quelques modifications près, ceux qui ont été employés depuis quelques années en Allemagne et en Suède.

Les ateliers de production sont subdivisés autant que possible, et sont séparés les uns des autres par une distance de 50 mètres environ. Ils sont en plein air et abrités par un toit léger recouvert en papier bitumé. On leur donne la forme circulaire; le sol est formé de plan-

(1) Une expérience qui se fait depuis longtemps au cours de M. Wurtz, consiste à mélanger, dans un tube fermé par un bout, l'acide nitrique et l'acide sulfurique, et à y ajouter d'un coup la glycérine. On ferme alors le tube avec un morceau de caoutchouc que l'on maintient avec le pouce et l'on agit fortement. Si le tube s'échauffe trop, il suffit de le plonger dans une terrine d'eau. Après quelques minutes, on verse le mélange dans de l'eau et la nitroglycérine se sépare.

ches légèrement inclinées du centre à la circonférence; un courant d'eau coule constamment afin d'entraîner au dehors la nitroglycérine qui pourrait se répandre sur le sol et s'y accumuler.

Autour de la poutre qui supporte le toit, sont rangés circulairement six baquets dans lesquels sont placés des cylindres de verre, de grès ou de fonte. Ce métal, n'étant pas attaqué par le mélange d'acides sulfurique et nitrique très-concentrés, convient parfaitement pour cet usage.

A la partie supérieure des cylindres se trouve une rainure remplie d'eau qui permet de faire un joint hydraulique entre l'appareil et son couvercle.

Ce dernier est fixe et percé de plusieurs tubulures qui permettent d'introduire dans le cylindre :

1° Un tube amenant au fond de l'appareil un courant d'air destiné à agiter le liquide en lui donnant un mouvement de rotation, ou bien un agitateur mu mécaniquement;

2° Un tube en S muni d'un robinet et par lequel on laisse couler la glycérine qui est contenue dans un réservoir supérieur;

3° Un gros tuyau servant de cheminée et permettant l'élimination des vapeurs acides et nitroglycériques qui causent aux opérateurs de violentes céphalalgies;

4° Un thermomètre à alcool.

Un levier, prenant son point d'appui sur le bord du baquet, se fixe au cylindre et permet, après avoir relevé le thermomètre et le tube qui amène l'air, d'abaisser l'appareil au-dessous de son couvercle, et de verser son contenu dans l'eau qui a servi à le refroidir.

La cuve elle-même est percée de plusieurs trous fermés par des bouchons et destinés aux décantations.

Les lavages se font au moyen d'un courant d'eau amené au fond de la cuve par un tube terminé par une pomme d'arrosoir. Chaque opération ne doit porter que sur 500 grammes de glycérine, et un seul homme peut facilement surveiller ses appareils.

Dynamite. — On donne ce nom au mélange de nitroglycérine et de diverses matières solides, pulvérulentes et poreuses.

Incorporée avec ces matières inertes, la nitroglycérine offre beaucoup moins de danger dans son emploi et surtout dans son transport.

On se sert en Allemagne d'une espèce de silice poreuse appelée *Kieselguhr*. Cette silice s'extraît d'Oberlohe en Hanovre; elle provient d'une variété d'algues. Le mélange se fait à 75 de nitroglycérine pour 25 de silice.

On triture la matière sèche arrosée de nitroglycérine sur des tables en bois à l'aide de spatules de même nature.

N'ayant pas cette substance à notre disposition, nous avons dû songer à la remplacer par d'autres jouissant de propriétés analogues, telles que silice ordinaire, alumine, brique pulvérisée, etc.

Pour nous rendre compte de la résistance à l'explosion de ces différentes dynamites, nous les avons soumises au choc.

Nous nous sommes servis pour nos essais d'un petit marteau-pilon guidé par des fils de fer et tombant sur une enclume en acier. La dynamite à expérimenter était placée dans un petit sac formé d'une feuille de papier repliée sur elle-même, destinée à éviter les projections. La surface de choc était de 2 centimètres carrés.

Tous ces mélanges éclatent, les hauteurs étant les mêmes, avec un poids de 2^{kl},470, excepté ceux faits avec le sucre, l'huile et l'alcool méthylique.

Toutefois, la chute du poids étant de 1 mètre, les mélanges de silice, gaise et surtout alumine exigent deux coups pour éclater.

Les auteurs ont essayé d'autres matières explosibles pour pouvoir établir une comparaison sur la sécurité que présente l'emploi de ces différentes matières.

Ils ont aussi constaté que le coton-poudre et le fulmi-papier des photographes, comprimés, ne résistent pas quand le poids tombe de 0^m,50; la poudre blanche éclate sous la chute de 1 mètr., la poudre au sulfure d'antimoine sous 0^m,50. La poudre de chasse n'éclate dans aucun cas.

Il résulte de l'ensemble de ces expériences : 1° Que les matières à employer pour obtenir de bonnes dynamites, sont le tripoli, le kaolin, la silice, l'alumine et surtout le sucre; ce dernier permet en outre de séparer, si on le désire, la nitroglycérine en ajoutant de l'eau au mélange;

2° Que dans une dynamite la proportion d'une même matière inerte, silice par exemple, variant par rapport à celle de la nitroglycérine, la stabilité semble rester la même;

3° Que les dynamites laissées longtemps à l'air libre paraissent s'appauvrir en nitroglycérine et devenir, par cela même, inactives.

Mordant pour teindre le coton en bleu d'aniline soluble,
par MM. BIOT et THIRAUT, teinturiers à Saint-Etienne (1).

Ces messieurs emploient le chlorure et l'acétate de zinc comme mordants du bleu soluble d'aniline pour le coton.

(1) Brevet pris le 18 novembre 1869. N° 87,890.

Les tissus ou les fils, d'une blancheur irréprochable, bien savonnés et rincés à l'eau, sont immergés dans un bain contenant une solution de chlorure ou d'acétate de zinc marquant 2° au pèse-sel Baumé. On les y laisse plusieurs heures, pendant lesquelles on les tize deux ou trois fois, après quoi les fils sont chevillés et les étoffes essorées sans être lavées.

On procède alors à la teinture. Le bleu d'aniline est dissous dans l'eau chaude; la dissolution filtrée est versée dans des bacs contenant de l'eau chauffée à 50 ou 60°, mélangée d'une petite quantité d'un des deux sels de zinc indiqués, et l'on plonge les étoffes ou les fils dans le bain de teinture ainsi composé. On élève lentement la température jusqu'à 100°, tout en ajoutant de temps en temps de nouvelles quantités de la dissolution colorante pour faire monter la nuance. Lorsqu'on est arrivé à la nuance désirée, on sort les étoffes ou les fils pour les repasser dans un dernier bain contenant du chlorure de zinc marquant 1° B. et chauffé à 50 ou 60°, après quoi on les lave à l'eau pure.

Il faut avoir soin de n'employer que des sels de zinc exempts de fer, afin de ne pas ternir l'éclat de la couleur.

Teinture au vert à l'iode, par M. MERZ (1).

D'après l'auteur, le coton et la laine peuvent se teindre fortement à l'aide du vert à l'iode, quand auparavant on mordance ces tissus à l'oxyde d'étain. Pour le coton, on le traite par un bain de sel d'étain, puis par une solution de chlorhydrate d'ammoniaque; pour la laine, on emploie une solution de chlorure d'étain. On lave alors les tissus, on les plonge pendant quelques heures dans un bain au sumac, puis enfin dans le bain contenant le vert à l'iode.

Mordant pour teindre la laine en vert d'aniline à l'iode.

En modifiant légèrement le procédé ci-dessus indiqué, MM. Biot et Thirault l'ont appliqué à la teinture de la laine en vert à l'iode.

La laine est mise dans le bain contenant la dissolution de chlorure de zinc marquant 2° au pèse-sel Baumé et portée à l'ébullition. A la sortie de ce bain, elle est plongée dans une solution chaude de tannin ou de noix de galle.

Au sortir de ce second bain, la laine est passée dans le bain de teinture contenant le vert à l'iode et préparé comme il a été dit ci-dessus, avec cette différence qu'il contenait, en outre, une certaine quantité

(1) *Dingler's Polyt. Journ.*, t. cxcviii, p. 94.

de tannin ou d'une solution de noix de galle. Un lavage termine l'opération.

On doit éviter les ustensiles en cuivre et se servir de vases en fonte émaillée.

Nouvelles matières colorantes extraites de la méthyldiphénylamine, par M. C. BARDY (1).

La base de ces couleurs est la méthyldiphénylamine.

On obtient cette substance par l'action de l'alcool méthylique, ou d'une de ses combinaisons qui puisse donner lieu à des substitutions, sur la diphénylamine ou ses sels. Suivant les substances employées, les conditions de la réaction sont différentes. La diphénylamine réagit déjà à 100° sous pression sur l'iodure de méthyle. L'iodhydrate ainsi obtenu est cristallisé.

On met la base en liberté par un alcali.

Le chlorhydrate de diphénylamine ne réagit que vers 250-300°, et sous pression sur l'alcool méthylique.

Quel que soit le procédé employé, la base obtenue se précipite sous la forme d'un liquide huileux, même à 0°; son point d'ébullition est environ le même que celui de la diphénylamine.

Elle est facile à distinguer de la diphénylamine: par l'acide nitrique la méthyl-diphénylamine devient d'un rouge analogue au permanganate de potasse, tandis que la diphénylamine devient bleue.

Sous l'influence des agents deshydrogénants, la méthyl-diphénylamine donne facilement des matières colorantes.

On obtient une matière bleue ou violette par l'action des agents suivants :

L'acide arsénique, les nitrates métalliques, les chlorures, les bromures, les iodures, l'iode, le chlorate de potasse, le sesquichlorure de carbone, le chloral, l'acide picrique, etc., etc.

Le perchlorure de fer, en agissant sur cette base, donne une matière résineuse rouge-brun, dont la solution alcoolique est d'un beau bleu.

Le mélange de 1 partie de méthyldiphénylamine 0,5 d'acide et de 2 parties de chlorate de potasse, chauffé d'abord à 60°, puis de 100 à 120°, donne un produit brun très-colorant.

La méthyldiphénylamine et le sesquichlorure de carbone, chauffés à 190-200°, donnent une matière résineuse qui, dissoute dans l'alcool, possède une couleur violette.

(1) Dinger's *Polyt. Journ.* (novembre 1870), p. 358. Brevet français, n° 88,713.

**Teinture des fils de coton par les couleurs d'aniline,
d'après M. H. KNAB (1).**

On dissout 1 kil. 5 d'acétate de plomb dans 12 kil. d'eau chaude et on y ajoute 1 kil. 5 de potasse dissoute dans 12 kilog. d'eau, et enfin 3 kilog. d'alun dissous dans 20 kilog. d'eau.

On plonge dans ce bain étendu 10 kilog. de fils; on les y laisse 12 heures.

On cheville les fils avec soin et on les met pendant une heure dans un bain de chlorure d'étain; on lave à l'eau pure.

On passe ensuite au bain de teinture, qu'on chauffe jusqu'à ébullition. Après quelques minutes d'ébullition on enlève les fils, on lave et on sèche (2).

**Bases organiques propres à la production de matières colorantes,
par MM. Ch. BARDY et L. DUSART (3).**

« Notre procédé repose sur la propriété que possèdent les combinaisons des acides polybasiques avec les phénols, notamment des acides sulfurique et phosphorique, de réagir sur les alcaloïdes en s'y combinant intégralement, et de donner naissance à des alcaloïdes nouveaux, renfermant dans leur molécule l'alcaloïde primitif, augmenté du radical du phénol employé.

« C'est ainsi qu'en faisant réagir un sulfophénate minéral ou organique $C^{12}H^5O.SO^3.SO^3MO$ (4) sur l'aniline, on obtient la diphénylamine :



avec un sulfophénate et la naphtylamine, la phényle-naphtylamine; avec un sulfonaphtolate (phénol naphtylique) et l'aniline, la naphtylaniline; avec un sulfonaphtolate et la naphtylamine, la dinaphtylamine.

« Ce genre de réaction peut s'étendre à tous les alcaloïdes et à tous les phénols que l'on obtient facilement par une méthode scientifique connue (5).

« C'est donc un procédé susceptible d'une grande généralité, permettant d'obtenir à volonté un grand nombre d'alcaloïdes nouveaux, qui, de plus, offrent l'avantage de présenter des cas d'isomérisie variés,

(1) *Dingler's Polyt. Journ.*, décembre 1870, p. 462.

(2) Brevet bavarois, mai 1867. — Ce procédé est employé depuis longtemps en teinture.

(3) Brevet n° 89,672 (copie textuelle).

(4) C=6; S=16; O=8.

(5) Wurtz; Kekulé; Dusart. — *Comptes rendus*, t. LXIV, p. 752 (1867).

de tannin ou d'une solution de noix de galle. Un lavage termine l'opération.

On doit éviter les ustensiles en cuivre et se servir de vases en fonte émaillée.

Nouvelles matières colorantes extraites de la méthyldiphénylamine, par M. C. BARDY (1).

La base de ces couleurs est la méthyldiphénylamine.

On obtient cette substance par l'action de l'alcool méthylique, ou d'une de ses combinaisons qui puisse donner lieu à des substitutions, sur la diphénylamine ou ses sels. Suivant les substances employées, les conditions de la réaction sont différentes. La diphénylamine réagit déjà à 100° sous pression sur l'iodure de méthyle. L'iodhydrate ainsi obtenu est cristallisé.

On met la base en liberté par un alcali.

Le chlorhydrate de diphénylamine ne réagit que vers 250-300°, et sous pression sur l'alcool méthylique.

Quel que soit le procédé employé, la base obtenue se précipite sous la forme d'un liquide huileux, même à 0°; son point d'ébullition est environ le même que celui de la diphénylamine.

Elle est facile à distinguer de la diphénylamine: par l'acide nitrique la méthyl-diphénylamine devient d'un rouge analogue au permanganate de potasse, tandis que la diphénylamine devient bleue.

Sous l'influence des agents deshydrogénants, la méthyl-diphénylamine donne facilement des matières colorantes.

On obtient une matière bleue ou violette par l'action des agents suivants :

L'acide arsénique, les nitrates métalliques, les chlorures, les bromures, les iodures, l'iode, le chlorate de potasse, le sesquichlorure de carbone, le chloral, l'acide picrique, etc., etc.

Le perchlorure de fer, en agissant sur cette base, donne une matière résineuse rouge-brun, dont la solution alcoolique est d'un beau bleu.

Le mélange de 1 partie de méthyldiphénylamine 0,5 d'acide et de 2 parties de chlorate de potasse, chauffé d'abord à 60°, puis de 100 à 120°, donne un produit brun très-colorant.

La méthyldiphénylamine et le sesquichlorure de carbone, chauffés à 190-200°, donnent une matière résineuse qui, dissoute dans l'alcool, possède une couleur violette.

(1) Dingler's *Polyt. Journ.* (novembre 1870), p. 358. Brevet français, n° 88,712.

**Teinture des fils de coton par les couleurs d'aniline,
d'après M. H. KNAB (1).**

On dissout 1 kil. 5 d'acétate de plomb dans 12 kil. d'eau chaude et on y ajoute 1 kil. 5 de potasse dissoute dans 12 kilog. d'eau, et enfin 3 kilog. d'alun dissous dans 20 kilog. d'eau.

On plonge dans ce bain étendu 10 kilog. de fils; on les y laisse 12 heures.

On cheville les fils avec soin et on les met pendant une heure dans un bain de chlorure d'étain; on lave à l'eau pure.

On passe ensuite au bain de teinture, qu'on chauffe jusqu'à ébullition. Après quelques minutes d'ébullition on enlève les fils, on lave et on sèche (2).

**Bases organiques propres à la production de matières colorantes,
par MM. Ch. BARDY et L. DUSART (3).**

« Notre procédé repose sur la propriété que possèdent les combinaisons des acides polybasiques avec les phénols, notamment des acides sulfurique et phosphorique, de réagir sur les alcaloïdes en s'y combinant intégralement, et de donner naissance à des alcaloïdes nouveaux, renfermant dans leur molécule l'alcaloïde primitif, augmenté du radical du phénol employé.

« C'est ainsi qu'en faisant réagir un sulfophénate minéral ou organique $C^{12}H^5O.SO^3.SO^3MO$ (4) sur l'aniline, on obtient la diphenylamine :



avec un sulfophénate et la naphtylamine, la phényle-naphtylamine; avec un sulfonaphtolate (phénol naphtylique) et l'aniline, la naphtylaniline; avec un sulfonaphtolate et la naphtylamine, la dinaphtylamine.

« Ce genre de réaction peut s'étendre à tous les alcaloïdes et à tous les phénols que l'on obtient facilement par une méthode scientifique connue (5).

« C'est donc un procédé susceptible d'une grande généralité, permettant d'obtenir à volonté un grand nombre d'alcaloïdes nouveaux, qui, de plus, offrent l'avantage de présenter des cas d'isomérisie variés,

(1) Dingler's *Polyt. Journ.*, décembre 1870, p. 462.

(2) Brevet bavarois, mai 1867. — Ce procédé est employé depuis longtemps en teinture.

(3) Brevet n° 89,672 (copie textuelle).

(4) C=6; S=16; O=8.

(5) Wurtz; Kekulé; Dusart. — *Comptes rendus*, t. LXIV, p. 752 (1867).

comme les exemples cités en font preuve, et dont il est possible de déterminer par avance le groupement moléculaire, ce qui, au point de vue de la préparation des couleurs, est d'un intérêt considérable.

« Le mode opératoire est des plus simples : il consiste à chauffer la combinaison des phénols avec les acides, en présence d'un excès de l'alcaloïde qu'on veut faire entrer en réaction, sous pression, quand l'alcaloïde employé est d'une certaine volatilité, à la pression ordinaire, quand sa volatilité est plus faible et que ses affinités sont puissantes.

« Ainsi, le sulfophénate réagit sur l'aniline en donnant de la diphenylamine à une température de 220 à 230°, et le sulfonaphtolate et la naphthylamine à une température de 140 à 150°. La température pourra donc varier avec chaque substance mise en réaction.

« En résumé, nous réclamons comme notre propriété la préparation des alcaloïdes à radical multiple ou conjugué par la réaction sur les alcaloïdes des substances obtenues par l'action des acides polybasiques sur les phénols de toute origine. »

Matière colorante verte,

par MM. **POIRRIER, BABDY et LAUTH** (1).

On obtient cette matière, dite *vert de Paris*, par l'action de substances oxydantes, telles que : le chlore, le brome, l'iode, l'acide nitrique et les nitrates, les chlorates, etc., sur la benzyl- ou la dibenzylaniline, la tolyl- ou la ditolyl-aniline, la benzyl- ou la dibenzyl-toluidine, la tolyl- ou la ditolyl-toluidine, ou leurs mélanges.

**Préparation des monamines tertiaires et des couleurs
qui en dérivent,**

par MM. **A.-C. GIRARD et G.-E.-C. DE LAIRE** (2).

Cette patente consiste dans la préparation de nouvelles substances incolores, que l'on obtient par l'action de radicaux alcooliques de la série aromatique, tels que benzyle, tolyle, etc., sur les monamines secondaires, telles que la méthylaniline, la méthyltoluidine, la diphenylamine, la ditoluyldamine, ou leurs homologues.

En second lieu, le but de la préparation de ces corps est de les transformer par les oxydants en matières colorantes.

(1) Dingler's *Polyt. Journ.*, t. cxcviii, p. 94.

(2) Dingler's *Polyt. Journ.*, t. cxcviii, p. 94. Patente du 18 décembre 1869.

Nouvelle matière colorante, par M. Th. BEISSIG (1).

L'invention repose sur la préparation d'une nouvelle combinaison amidée du phénol qui, déposée sur le tissu et oxydée convenablement, donne différentes nuances du brun au noir.

La combinaison amidée se prépare en traitant le binitrophénol par l'hydrogène naissant.

Purification du tannin, par M. J. HEINZ (2).

Pour débarrasser le tannin commercial de l'odeur particulière qui lui est donnée par une matière résineuse verte, on le dissout dans deux fois son poids d'eau chaude. La solution étant introduite dans un flacon, pour 6 parties de tannin on ajoute de 1/2 à 1 partie d'éther et on agite fortement.

Le mélange est verdâtre et trouble; après quelques heures la matière colorante se coagule et se précipite. On filtre alors.

On a ainsi une solution de tannin très-limpide et inodore.

Traitement des eaux de lavages de la garance dans la fabrication de la garancine, par M. PERNOD (3).

Pour extraire la garancine, on traite, dans les environs d'Avignon, la garance en poudre par l'acide sulfurique étendu d'eau à l'ébullition. Le produit est ensuite soumis à des lavages méthodiques, afin d'enlever à la garance les matières solubles et l'excès d'acide sulfurique.

Ces eaux, qui sont généralement rejetées dans les cours d'eau, contiennent une assez grande quantité d'acide sulfurique, de sulfate de chaux, un dérivé pectique, de l'acide oxalique et un peu de matière colorante. La fabrication de la garancine s'étant très-développée dans ces derniers temps, il en est résulté des accidents, au point de vue hygiénique. On arrive à les faire disparaître en neutralisant ces eaux par la chaux et les laissant déposer avant de les rejeter dans les rivières.

A cet effet on a établi dans le sol, à côté l'un de l'autre, deux grands bassins en briques de 9^m de long sur 4^m de large et 1^m 40 de hauteur, et munis de robinets placés à une distance de 0^m 30^c du fond.

Toutes les eaux de lavages sont dirigées alternativement dans ces

(1) *Dingler's Polyf. Journ.*, t. cxcviii, p. 94.

(2) *Dingler's Polyf. Journ.*, t. cxcviii, p. 96.

(3) *Bulletin de la Soc. industr. de Mulhouse* (août 1870).

bassins, où elles sont neutralisées par un léger excès d'hydrate de chaux, ce qui se reconnaît facilement à la coloration rouge clair qu'elles prennent et à la formation d'un précipité violet très-abondant. La masse est abandonnée pendant deux ou quatre heures au repos. Au bout de ce temps le précipité calcique s'est déposé, et l'eau qui surnage, quoique encore légèrement colorée en jaune rougeâtre, peut être déversée dans les cours d'eau sans inconvénient. Cette opération se fait en ouvrant les robinets placés à la partie inférieure des bassins. Ce traitement par la chaux est répété méthodiquement et alternativement dans les deux bassins jusqu'à ce que le dépôt calcaire ait atteint la hauteur des robinets de décantation. On enlève alors le dépôt à l'aide d'une pompe et on le traite dans de grands réservoirs par l'eau acidulée d'acide sulfurique ou chlorhydrique. On peut même employer avantageusement une partie des premières eaux acides provenant du traitement de la garance, en ayant soin de s'assurer que la liqueur soit acide.

Après douze heures de repos, on décante le liquide (1), on recueille le précipité sur un filtre de laine. Ce précipité est composé de sulfate et d'oxalate de chaux, et d'une petite quantité de matière colorante. On le traite alors par la quantité d'acide sulfurique correspondant à l'oxalate de chaux, on ajoute de l'eau et on fait bouillir la liqueur à décanter; après filtration et concentration dans une chaudière en plomb, il se dépose par le refroidissement de l'acide oxalique cristallisé, que l'on achève de purifier par cristallisations successives.

La matière pâteuse restée sur le filtre est soumise à des lavages successifs à l'eau acidulée, de manière à lui enlever la plus grande quantité de sulfate de chaux; il ne reste plus sur le filtre qu'une matière brune qui renferme la matière colorante. Cette matière purifiée donne des nuances d'une grande pureté, semblables à celles que donne l'alizarine.

Conservation des viandes et matières animales,

par M. PELOUZE (2).

On introduit et on abandonne pendant un certain temps de la viande fraîche, débitée en morceaux convenables, dans un appareil pouvant recevoir un courant de gaz oxyde de carbone sous une pression va-

(1) Ce liquide est dirigé dans un réservoir spécial où il est additionné d'un excès de chaux. Les eaux sont rejetées dans les cours d'eau, le précipité calcaire peut être employé comme engrais à la culture de la garance.

(2) Brevet pris le 21 octobre 1870. N° 90,467.

riable. On la soumet ensuite à une dessiccation dans un courant d'air sec, de manière à lui enlever toute trace d'humidité.

Dans cet état elle peut être emballée dans des caisses hermétiquement fermées, de manière à la préserver complètement de toute humidité. Cette partie du procédé présente, au point de vue pratique, de grandes difficultés. On arrive, d'après l'auteur, à y remédier en imprégnant superficiellement la viande d'un agent antiseptique, après le contact avec l'oxyde de carbone, et en la soumettant ensuite à un courant d'air sec.

Conserves alimentaires, par M. DECLAT (1).

Ce procédé très-simple consiste à plonger pendant quelques jours les matières alimentaires dans de l'eau contenant en dissolution 1, 2 ou 3 p. % d'acide phénique pur, et à les faire sécher ensuite; l'emballage des produits conservés par ce procédé devra être fait avec beaucoup de soin.

Conservation des robinets en bois.

On plonge les robinets dans un bain de paraffine chauffé à 110-120°, et on maintient cette température jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de bulles de gaz. On laisse alors refroidir, et l'on ne retire les robinets qu'au moment où la paraffine commence à se solidifier.

La paraffine adhérente est rapidement essuyée et on enlève les dernières traces par des frictions énergiques.

Dans cet état, les robinets de bois résistent très-bien aux acides étendus.

**Désinfection et assainissement en campagne,
par MM. LIEBREICH, SCHUR et WICHELHAUS (2).**

Les auteurs ont été chargés de cette étude par le conseil de la Société chimique de Berlin.

Voici les substances qu'ils conseillent dans les différents cas :

Pour les endroits contenant des excréments ou des détritits, l'acide phénique en solution ou sous forme de poudre, le sulfate de fer ou d'autres sels.

Pour les bandages, charpies, chiffons qui ont servi, on doit les brûler ou les enterrer avec du permanganate de potasse.

(1) Brevet pris le 6 décembre 1870. N° 91,079.

(2) *Dingler's Polyt. Journ.*, t. CXCIII, p. 350.

Pour les endroits fermés où se trouvent beaucoup de personnes réunies, enduire les murs de phénol et de chaux, purifier en répandant des vapeurs acétiques.

Pour les cours, les champs de bataille, les cimetières, le chlorure de chaux, la chaux, et activer la végétation.

L'eau potable doit être bouillie ou additionnée de petites quantités de permanganate de potasse.

Les eaux stagnantes sont désinfectées par l'acide phénique, — ou par un mélange de chaux, de chlorure de magnésium et de goudron, — ou par le sulfate d'alumine.

Le linge sale doit être passé à l'eau phéniquée.

Les habits sont chauffés de 100° à 120° dans des fours de boulanger.

Les gens qui sont infestés par contact doivent se laver avec une solution de permanganate de potasse.

On doit préparer les matières à employer comme il suit :

Pour la solution de permanganate de potasse, on la fait à 1 %; de même pour l'acide phénique.

La poudre phéniquée se compose de 100 parties de matières inertes, telles que tourbe, plâtre, sable, sciure, poudre de charbon, et de 1 partie de phénol.

Pour enduire les murs, on prend 100 de lait de chaux pour 1 de phénol.

La solution de chlorure de chaux se fait aussi à 1 %.

Le désinfectant de Suvern, qui est aussi recommandé dans ce travail, se compose de 100 parties de chaux éteinte, 15 parties de goudron de gaz, et 15 parties de chlorure de magnésium.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

Sur les bases ammoniacales du platine, par M. P.-T. CLEVE.

PREMIÈRE PARTIE.

J'ai publié, dans le *Bulletin de la Société chimique* (1), un résumé de mes travaux sur les combinaisons ammoniacales du platine, qui dérivent de la première base Reiset et de celle de Gros. Depuis ce temps, j'ai continué mes recherches sur ce sujet. C'est le résultat de ces recherches que j'ai l'honneur de communiquer aujourd'hui à la Société.

Pendant le cours de mes travaux, je me suis vu obligé de modifier la théorie sur la constitution des bases ammoniacales du platine, que j'avais émise dans mon premier travail. Je les envisage aujourd'hui, avec M. Blomstrand, comme contenant, pour radical, le platine combiné avec de l'ammoniaque ou de la diammonique. En effet, j'ai eu l'occasion d'observer des faits qui ne permettent pas d'admettre dans ces bases l'existence de l'amidogène, comme je l'avais d'abord supposé.

Toutes les combinaisons ammoniacales du platine étudiées jusqu'à présent, dérivent des bases dont les radicaux ont la composition suivante :

1. *Platosamine*. Radical de la deuxième base de Reiset $\text{Pt} \begin{Bmatrix} \text{AzH}^3 \\ \text{AzH}^3 \end{Bmatrix}$.
2. *Platososémidiamine* $\text{Pt} \begin{Bmatrix} \text{AzH}^3 \text{AzH}^3 \end{Bmatrix}$.
3. *Platosomonodiamine* $\text{Pt} \begin{Bmatrix} \text{AzH}^3 \text{AzH}^3 \\ \text{AzH}^3 \end{Bmatrix}$.
4. *Platosodiamine*. Radical de la première base de Reiset $\text{Pt} \begin{Bmatrix} \text{AzH}^3 \text{AzH}^3 \\ \text{AzH}^3 \text{AzH}^3 \end{Bmatrix}$.

(1) T. VII, p. 12. Janvier 1867.

5. *Platinamine*. Radical de la base de Gerhardt $\text{Pt}^{\text{IV}} \begin{Bmatrix} \text{AzH}^3 \\ \text{AzH}^3 \end{Bmatrix}$.
6. *Platinosémidiamine* $\text{Pt}^{\text{IV}} \begin{Bmatrix} \text{AzH}^3 \text{AzH}^3 \\ \text{AzH}^3 \end{Bmatrix}$.
7. *Platinomonodiamine* $\text{Pt}^{\text{IV}} \begin{Bmatrix} \text{AzH}^3 \text{AzH}^3 \\ \text{AzH}^3 \end{Bmatrix}$.
8. *Platinodiamine*. Radical de la base de Gros et de Raewsky $\text{Pt}^{\text{IV}} \begin{Bmatrix} \text{AzH}^3 \text{AzH}^3 \\ \text{AzH}^3 \text{AzH}^3 \end{Bmatrix}$.
9. *Diplatinamine*, dont jusqu'à présent on ne connaît que l'iodure $\text{Pt}^{\text{VI}} \begin{Bmatrix} \text{AzH}^3 \\ \text{AzH}^3 \\ \text{AzH}^3 \end{Bmatrix}$.
10. *Diplatososémidiamine* $\text{Pt}^{\text{II}} \begin{Bmatrix} \text{AzH}^3 \text{AzH}^3 \\ \text{AzH}^3 \text{AzH}^3 \end{Bmatrix}$.
11. *Diplatinosémidiamine* $\text{Pt}^{\text{VI}} \begin{Bmatrix} \text{AzH}^3 \text{AzH}^3 \\ \text{AzH}^3 \text{AzH}^3 \end{Bmatrix}$.
12. *Diplatinodiamine* $\text{Pt}^{\text{VI}} \begin{Bmatrix} \text{AzH}^3 \text{AzH}^3 \\ \text{AzH}^3 \text{AzH}^3 \\ \text{AzH}^3 \text{AzH}^3 \end{Bmatrix}$.

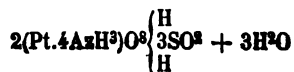
Il est très-probable qu'il existe des bases encore plus condensées contenant Pt^{IV} et Pt^{VIII} , mais je n'ai pas encore suffisamment établi leur existence.

La nomenclature simple que j'ai adoptée ici a été proposée par M. Blomstrand (*Ofversigt K. Vetensk Akad. Förhandl.* 1870, p. 789).

Ayant traité précédemment, dans le *Bulletin*, des combinaisons de platinosodiamine, ainsi que de celles de la platinodiamine, je me bornerai aujourd'hui à communiquer le résultat de mes recherches sur quelques groupes desels qui contiennent la platinodiamine. Ces recherches ont déjà été publiées en 1868 dans les Transactions de l'Académie royale suédoise des Sciences, t. 7, n° 6.

A. COMBINAISONS D'HYDROXYLE-SULFOPLATINODIAMINE.

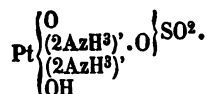
Dans le *Bulletin* de 1867, p. 22, j'ai décrit un sulfate de la formule



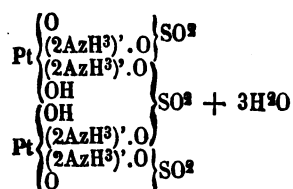
qui possède la propriété remarquable de ne pas être précipité complé-

tement par les sels de baryum. Un tiers seulement de l'acide sulfurique y est précipitable par le chlorure de baryum. J'ai pu obtenir, par double décomposition, une série de combinaisons contenant de l'acide sulfurique non précipitable par le chlorure de baryum.

M. Blomstrand (1), et je partage son opinion, regarde ces sels comme contenant pour radical la molécule

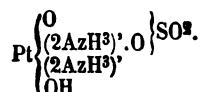


En effet le sulfate



contient une molécule SO^2 fixée à l'ammoniaque par l'oxygène et deux molécules fixées au platine. La première doit être précipitée par les sels de baryum, mais non les deux autres.

Dans ce qui suit, je désignerai par R la molécule



1. Le chlorure $\text{RCl} + 2\text{H}^2\text{O}$ est obtenu par le sulfate (n° 5) et le chlorure de baryum. Ce chlorure, qui est assez soluble dans l'eau chaude, cristallise bien en prismes tronqués incolores.

	Trouvé	Calculé
Pt	43.90	43.92
Cl	7.87	7.88
S	7.08	7.10
Az	13.10	12.44
H	3.78	3.78
O	(24.27)	24.88

Il se précipite sans eau de cristallisation par l'addition d'acide chlorhydrique à sa solution saturée, sans que sa composition soit modifiée. Le chlore de ce sel est complètement précipité par le sel d'argent, mais les sels de baryum n'en précipitent pas d'acide sulfurique.

2. Chloroplatinate $2\text{RCl} + \text{Pt Cl}^4 + 2\text{H}^2\text{O}$. Il cristallise du mélange

(1) *Chemie der Jetztzeit*, p. 286 et 407.

des solutions du sel précédent et de chloroplatinate de sodium en cristaux aplatis orangés.

	Trouvé	Calculé
Pt	48.91	49.29
Cl	17.46	17.66
S	5.14	5.31
H ² O	3.07	2.99

3. *Bromure* RBr + 2H²O. Obtenu comme le chlorure, il cristallise en cristaux aplatis incolores ou faiblement colorés en jaune.

Ils sont assez solubles.

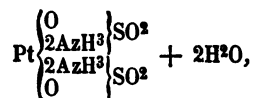
	Trouvé	Calculé
Pt	39.98	39.99
Br	16.21	16.17
S	6.44	6.47
H ² O	6.89	7.27

4. *Nitrate* R.AzO³. On le prépare par le nitrate de baryum et le sulfate (5). Poudre blanche, peu soluble, composée de petits cristaux.

	Trouvé	Calculé
Pt	44.62	44.88
S	7.12	7.24
Az	16.05	15.88

La solution bouillante de ce nitrate est précipitée sans altération par l'acide nitrique concentré.

5. *Sulfate* R²SO⁴ + 3H²O. Il a déjà été décrit dans le *Bulletin de la Société chimique* (1). Il donne avec l'acide sulfurique concentré le sulfate neutre de platinodiamine



à l'état d'une poudre blanche, amorphe et insoluble (décrit antérieurement sous le n° 12).

6. *Oxalate* R²C²O⁴. + 2H²O. Il est précipité par l'addition d'oxalate d'ammoniaque à une solution du chlorure (n° 1), sous la forme d'une poudre blanche et cristalline. Il perd 2H²O à 150°, soit 4,39 % (calculé 3,40 %, etc.).

	Trouvé	Calculé
Pt	44.72	44.88
S	7.26	7.26
C	3.02	2.72
H	3.52	3.40

(1) *Loc. cit.* p. 22.

7. *Chromate* $R^2CrO^4 + x H^2O$ (x probablement = 2). Ce sel cristallise en groupes arrondis, de couleur jaune, du mélange des solutions du chlorure n° 1 et du chromate de potassium.

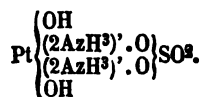
8. Le *bichromate* $R^2Cr^2O^7$ a été obtenu par le chlorure et le bichromate de potassium. Précipité orangé peu soluble.

	Trouvé	Calculé
Pt	40.43	40.60
S	6.50	6.56
Cr	11.00	10.77

9. *Hydrate*. J'ai essayé de préparer l'hydrate correspondant par décomposition du sulfate (5) avec l'hydrate de baryum. Du sulfate de baryum est précipité et l'on obtient une solution incolore qui possède des caractères alcalins. Cette solution, évaporée dans une cornue, laisse déposer subitement des cristaux incolores, peu solubles.

La composition de ces cristaux est bien celle de l'hydrate cherché, mais leur constitution n'est pas semblable.

La solution de ces cristaux est complètement précipitée par le chlorure de baryum. Leur composition est par conséquent exprimée par la formule



	Trouvé	Calculé
Pt	50.16	49.98
S	7.98	8.08
Az	14.69	14.15

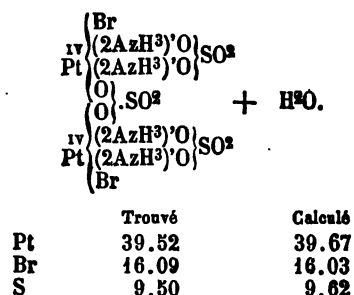
L'hydrate d'hydroxylo-sulfo-platinodiamine est donc transformé par l'évaporation dans son isomère, le sulfate basique de platino-diamine.

B. BROMO-SULFO-PLATINODIAMINE.

En décomposant le bromosulfate de platinodiamine (1) par le sulfate d'argent, on obtient, si le sel d'argent n'est employé qu'en quantité suffisante pour précipiter seulement la moitié du brome du bromosulfate, une solution jaune, qui dépose des aiguilles jaunes agglomérées.

(1) *Bulletin de la Société chimique*, p. 22 (1867), n° 13.

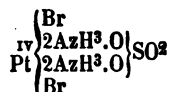
La composition du sulfate ainsi obtenu est exprimée par la formule :



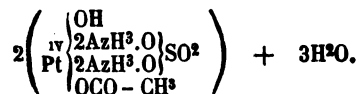
Le chlorure de baryum ne précipite que les 2/3 de l'acide sulfurique contenu dans ce sel.

C. COMBINAISONS DE L'ACÉTO-HYDROXYLO-PLATINODIAMINE.

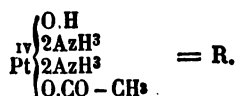
Lorsqu'on décompose le bromosulfate de platinodiamine



par l'acétate d'argent, il se produit un acéto-sulfate basique :



Dans ce sulfate, le groupe $\text{O}^2.\text{SO}^2$ peut être remplacé par $\text{Cl}^2, 2\text{AzO}^2$, etc., et dans les sels ainsi formés on peut admettre le radical :



1. Le chlorure $2\text{RCl}^2 + \text{H}^2\text{O}$ est obtenu par double décomposition entre le sulfate précédent et le chlorure de baryum. Le chlorure, qui est assez soluble, se dépose par évaporation de la solution en petites aiguilles incolores.

	Trouvé	Calculé
Pt	46.63	46.91
Cl	16.83	16.81
Az	13.41	13.28
C	6.50	5.69
H	4.29	4.03
O	(12.34)	13.28

Il me semble un peu douteux que le chlorure contienne, comme l'indique la formule, de l'eau de cristallisation. Il est peut-être anhydre. La totalité du chlore que contient le chlorure est aisément précipitée par le nitrate d'argent.

2. Le chloroplatinate $\begin{matrix} R \\ \text{Cl} \\ R \end{matrix} \begin{matrix} \text{Cl} \\ \text{Cl} \\ \text{Cl} \end{matrix} \text{PtCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ cristallise rapidement par

le mélange des solutions du chlorure précédent et du chloroplatinate de sodium. Il se dépose en aiguilles rouge-orangé; il est assez soluble.

	Trouvé	Calculé
Pt	49.74	49.42
Cl	23.39	23.61
O	4.00	3.99
H	3.19	3.00

Le chloroplatinate perd son eau de cristallisation à 100° (trouvé 2,99 %, calculé 3 %).

3. Le nitrate R.2AzO_3 a été obtenu par le sulfate et le nitrate de baryum. C'est une poudre blanche, composée de petits cristaux aplatis. Ce sel est peu soluble dans l'eau froide, plus soluble dans l'eau chaude.

	Trouvé	Calculé
Pt	42.22	42.47
C	5.50	5.15
Az	17.79	18.03
H	3.76	3.44
O	(30.73)	30.91

4. Le sulfate $2(\text{R.SO}_4) + 3\text{H}_2\text{O}$ se forme par l'ébullition du bromo-sulfate de platinodiamine (1) avec de l'acétate d'argent et de l'eau. Il se précipite lentement du bromure d'argent, de l'acide acétique se dégage avec la vapeur d'eau, et la solution incolore laisse déposer, après évaporation, une masse cristalline blanche. Le sulfate est purifié par des cristallisations répétées. Il cristallise en cristaux assez grands, incolores et bien définis. Il est aisément soluble. Chauffé à 100°, il ne perd pas son eau de cristallisation.

	Trouvé	Calculé
Pt	42.51	42.56
S	6.76	6.88
C	5.05	5.16
H	4.11	4.09

Ce sulfate est complètement précipité par les sels de baryum.

5. Bichromate $\text{RCr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$. Ce sel a été obtenu sous la forme d'un

(1) *Bulletin*, 1867, p. 22, n° 15.

précipité orangé, par le mélange du chlorure avec le bichromate de potassium.

	Trouvé	Calculé
Pt	34.17	34.30
Cr	18.49	18.19
C	3.73	3.30
H	2.92	3.12

Il perd son eau de cristallisation à 100° (1).

DIPLATINODIAMINE.

J'ai déjà remarqué que l'iodure de platinodiamine donne, avec l'ammoniaque, une poudre jaune, ayant pour formule brute

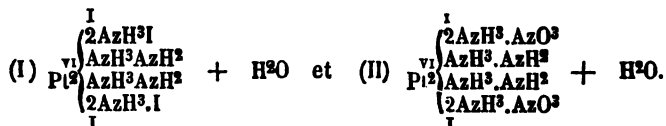


Le nitrate iodé de platinodiamine (2) donne aussi, avec l'ammoniaque, une combinaison de la formule brute

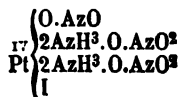


Mes recherches sur ces composés m'ont conduit à supposer qu'ils contiennent quatre atomes d'hydrogène de plus que ne l'indique la formule. Cette quantité est relativement si faible qu'il n'est guère possible de l'apprécier avec certitude, par l'analyse, lorsque les sels ne sont pas absolument purs.

Avec cette supposition, les formules de ces deux sels deviennent :



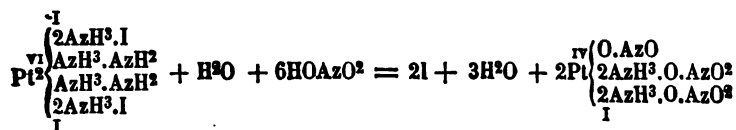
Le premier de ces corps est décomposé par l'ébullition avec l'acide nitrique. Il se dégage des vapeurs violettes d'iode et on obtient un sel brun orangé, bien cristallisé, de la formule



Ce sel, qui est l'azotate nitro-iodé de platinodiamine, est formé d'après l'équation suivante :

(1) Ces recherches avaient été commencées au laboratoire de M. Wurtz, à l'Ecole de médecine de Paris; elles ont été continuées à Stockholm.

(2) *Loc. cit.*, p. 26, n° 21.

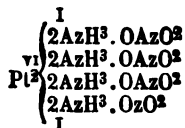


Composition :

	Trouvé	Calculé
Pt	34.47	35.16
I	22.56	22.56
Az	17.06	17.41
H	2.21	2.13
O	(23.70)	22.74

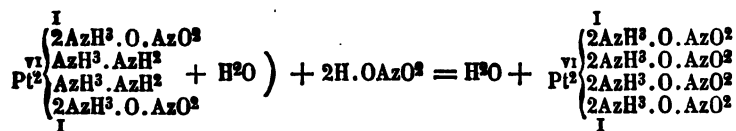
Ce composé est assez soluble dans l'eau chaude et cristallise en tables rectangulaires bien définies, d'une couleur d'or. Chauffé, il se décompose violemment en émettant des vapeurs d'iode.

Le sel (I) se comporte autrement avec l'acide nitrique. Chauffé avec cet acide, il se change en une poudre orangée qui se dissout dans l'eau chaude et cristallise par le refroidissement en prismes petits et nets de couleur orangée. Il paraît contenir de l'eau de cristallisation (3 ou 4 mol. H²O) qui se dégage à 100°. Séchée à 100°, la combinaison a pour composition :



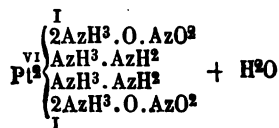
	Trouvé	Calculé
Pt	37.99	38.28
I	24.89	24.57
Az	15.65	16.25
H	2.47	2.32
O	(19.00)	18.58

Elle se forme suivant l'équation :



C'est l'azotate iodé de diptatinodiamine. La solution de ce sel n'est pas précipitée par le nitrate d'argent à froid ; à chaud, il se dépose de l'iode d'argent. Ce dépôt se fait lentement et incomplètement.

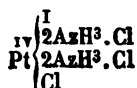
La solution de l'azotate est précipitée par l'ammoniaque; le produit qui se sépare a pour formule :



	Trouvé	Calculé
Pt	42.83	42.75
I	27.27	27.44
Az	15.39	15.12
H	2.69	2.59
O	(11.92)	12.10

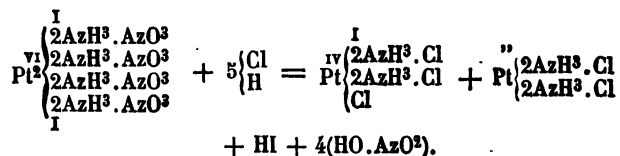
Le composé est identique avec le produit qu'on obtient par l'ammoniaque et l'azotate iodé de platinodiamine.

L'azotate iodé de diptatinodiamine est décomposé par l'acide chlorhydrique, et l'on obtient une poudre cristalline, couleur brun foncé, composée de petits octaèdres. Ce corps correspond à la formule :



	Trouvé	Calculé
Pt	39.67	39.63
Cl	20.75	21.31
I	24.99	25.44
H	2.68	2.40
Az	(11.91) perte	11.22

Ce sel est probablement formé suivant l'équation :



L'azotate iodé de diptatinodiamine est décomposé par le brome. Si on laisse tomber le brome goutte à goutte dans une solution chaude de l'azotate, il se dégage de l'iode en vapeurs et on obtient plusieurs produits. Un de ces produits est très-peu soluble et cristallise en prismes microscopiques de couleur jaune pâle.

L'analyse de ce sel a conduit à la formule :



L'azotate iodé de diplatini-diamine donne, par double décomposition avec l'iodure de potassium, l'acide sulfurique, l'orthophosphate bisodique et l'oxalate d'ammoniaque, les sels suivants :

1. *Iodure*. $\text{Pt}^{\text{VI}}_2.8\text{AzH}_3.\text{I}^{\text{VI}}_6$; poudre noire.

	Trouvé	Calculé
Pt	30.80	30.89
I	59.33	58.90
AzH ³	(9.87) perte	10.51

2. *Sulfate iodé*. $\text{Pt}^{\text{VI}}_2.8\text{AzH}_3.\left(\text{O}^{\text{I}}_2.\text{SO}_2\right)_2$; poudre jaune amorphe, insoluble dans l'eau.

	Trouvé	Calculé
Pt	40.24	40.48
S	6.74	6.54

3. *Phosphate iodé*. $\text{Pt}^{\text{VI}}_2.8\text{AzH}_3.\left(\text{O}^{\text{I}}_2\right)_2\text{PO.OH}$. Précipité jaune et volumineux, composé d'aiguilles microscopiques.

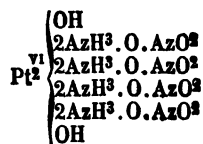
	Trouvé	Calculé
Pt	40.91	40.48
P	6.12	6.34

4. *Oxalate iodé*. $\text{Pt}^{\text{VI}}_2.8\text{AzH}_3.\left(\text{O}^{\text{I}}_2.\text{C}^2\text{O}_2\right)_2$. Poudre jaune et volumineuse.

	Trouvé	Calculé
Pt	41.02	41.15
C	4.96	4.99
H	2.66	2.49

Si l'on fait bouillir, avec de l'eau et du nitrate d'argent, le produit obtenu par l'action de l'ammoniaque sur l'azotate iodé de platinodiamine, on obtient une solution incolore, qui dépose une poudre blanche et cristalline. Ce produit ne contient pas d'iode; il est peu soluble dans l'eau froide, et chauffé il se décompose avec violence.

Séché à 100°, le produit a pour composition :



C'est l'azotate basique de diplatynodiamine.

	Trouvé	Calculé
Pt	48.47	48.63
Az	20.39	20.65
H	3.33	3.19
O	(27.81)	27.53
	100.00	100.00

L'azotate basique, séché sur l'acide sulfurique, contient $2\text{H}^2\text{O}$, qu'il perd à 100° .

Si l'on chauffe l'azotate basique avec un excès d'acide nitrique, on le transforme en azotate neutre, ayant pour formule :



	Trouvé	Calculé
Pt	40.19	40.56
Az	20.24	20.08
H	3.15	3.28
O	(36.42)	36.08

Chauffé à 100° , l'azotate neutre perd son eau de cristallisation (trouvé, 7,00 %; calculé, 7,38 %).

L'azotate neutre est décomposé par l'eau en acide nitrique et azotate basique.

L'azotate basique donne, par double décomposition avec l'acide chlorhydrique, l'acide sulfurique, l'orthophosphate bisodique, le bichromate de potassium et l'oxalate d'ammoniaque, les sels suivants:

1. *Chlorure*. $\text{Pt}^{\text{VI}}_2.8\text{AzH}^3 \begin{pmatrix} \text{OH} \\ 4\text{Cl} \\ \text{OH} \end{pmatrix} + \text{H}^2\text{O}$. Poudre blanche, composée d'aiguilles microscopiques.

	Trouvé	Calculé
Pt	54.39	54.54
Cl	20.06	19.55
Az	15.26	15.43

Ce chlorure est très-peu soluble et sa solution est complètement précipitée par le nitrate d'argent.

2. *Sulfate*. $\text{Pt}^{\text{VI}}_2.8\text{AzH}^3 \begin{pmatrix} \text{OH} \\ 2\text{SO}^4 \\ \text{OH} \end{pmatrix} + 2\text{H}^2\text{O}$. Poudre blanche et amorphe.

	Trouvé	Calculé
Pt	49.80	49.86
S	8.24	8.06
H	3.83	3.78

3. *Phosphate*. $\text{Pt}^{\text{VI}}_2 \cdot 8\text{AzH}_3 \cdot \text{O}^6 \cdot (\text{PO})^2 + 2\text{H}^2\text{O}$. Poudre blanche volumineuse.

	Trouvé	Calculé
Pt	51.90	52.23
P	8.43	8.18
H	3.49	3.69

4. *Bichromate*. $\text{Pt}^{\text{VI}}_2 \cdot 8\text{AzH}_3 \cdot \left\{ \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{O}^4 \cdot 2\text{Cr}^2\text{O}^5 \\ \text{OH} \end{array} \right.$. Précipité orangé.

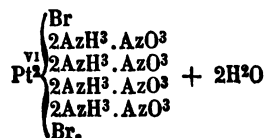
	Trouvé	Calculé
Pt + Cr ² O ³	69.54	70.19

5. *Oxalate*. $\text{Pt}^{\text{VI}}_2 \cdot 8\text{AzH}_3 \cdot \left\{ \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{O}^4 \cdot 2\text{C}^2\text{O}^2 \\ \text{OH} \end{array} \right. + 2\text{H}^2\text{O}$. Poudre blanche.

	Trouvé	Calculé
Pt	51.04	50.88
C	6.13	6.17
H	3.47	3.86

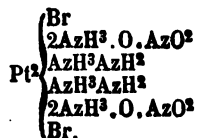
ACTION DU BROME SUR L'AZOTATE BASIQUE DE DIPLATINODIAMINE.

Si on laisse tomber du brome dans une solution de cet azotate, saturée à chaud, il s'établit une vive réaction, accompagnée d'un dégagement gazeux. Le liquide se colore en jaune orangé, et l'on obtient de petits cristaux de couleur jaune, ayant pour composition :



	Trouvé	Calculé
Pt	40.75	40.56
Br	16.71	16.40
Az	17.10	17.22
H	2.92	2.87
O	(22.52)	22.95

C'est l'azotate bromé de diplatinodiamine. Il est assez soluble dans l'eau chaude. La solution n'est pas précipitée par l'azotate d'argent. L'ammoniaque la précipite, et le produit a pour composition :



	Trouvé	Calculé
Pt	48.42	48.64
Br	19.75	19.67
Az	16.99	17.20
H	2.56	2.70
O	(12.28)	11.79

La combinaison est une poudre jaune et cristalline.

L'azotate bromé donne, par double décomposition avec l'ac chlorhydrique, l'acide sulfurique, l'acide oxalique, les sels suivan

1. *Chlorure bromé*. $\text{Pt}^{\text{vi}}.8\text{AzH}^3 \begin{cases} \text{Br} \\ \text{Cl}^4 \\ \text{Br} \end{cases}$. Précipité blanc jaunâtre, form d'aiguilles microscopiques.

	Trouvé	Calculé
Pt	46.76	47.48
Cl	17.15	17.01
Br	19.35	19.19

2. *Sulfate bromé*. $\text{Pt}^{\text{iv}}.8\text{AzH}^3 \begin{cases} \text{Br} \\ \text{O}^4.2\text{SO}^2 \\ \text{Br} \end{cases} + 2\text{H}^2\text{O}$. Précipité volumineux, blanc jaunâtre.

	Trouvé	Calculé
Pt	42.83	43.03
Br	17.57	17.39
S	6.76	6.96

Ce sulfate perd 2 mol. H^2O à 100° (trouvé, 4,06 %; calculé, 3,91)

3. *Oxalate (acide) bromé*. $\text{Pt}^{\text{vi}}.8\text{AzH}^3 \begin{cases} \text{Br} \\ \text{O}^2.\text{C}^2\text{O}^2.\text{OH} \\ \text{O}^2.\text{C}^2\text{O}^2 \\ \text{O}^2.\text{C}^2\text{O}^2.\text{OH} \\ \text{Br} \end{cases}$. Précipité blanc

presque insoluble, composé de prismes aplatis microscopiques :

	Trouvé	Calculé
Pt	41.15	41.32
Br	16.47	16.70
C	7.26	7.52
H	2.80	2.71

L'azotate $\text{Pt}^{\text{vi}} \begin{cases} \text{I} \\ 2\text{AzH}^3.\text{O}.\text{AzO}^3 \\ \text{AzH}^3.\text{AzH}^3 \\ \text{AzH}^3.\text{AzH}^3 \\ 2\text{AzH}^3.\text{O}.\text{AzO}^3 \\ \text{I} \end{cases} + \text{H}^2\text{O}$, est aisément dissous à cha

par une solution aqueuse d'acide sulfureux, et l'on obtient par le refroidissement une masse cristalline blanche.

L'analyse de ce précipité a donné les résultats suivants :

Pt	47.60
S	6.09
I	18.73
Az	13.74
H	2.29

ANALYSE DES MÉMOIRES DE CHIMIE PURE ET APPLIQUÉE

PUBLIÉS EN FRANCE ET A L'ÉTRANGER.

CHIMIE MINÉRALE.

Préparation de l'hydrogène phosphoré pur,
par M. A.-W. HOFMANN (1).

La préparation de ce gaz à l'état de pureté est très-difficile. Celui obtenu par l'action du phosphore sur la lessive de potasse ne renferme, d'après M. Dumas, que 40 % d'hydrogène phosphoré. En général, cette proportion est beaucoup plus faible. Ainsi, la proportion de ce gaz, dans cette préparation, a été observée à l'aide du chlorure de chaux, qui l'absorbe complètement; le résultat moyen a été de 15 %. Cette proportion s'élève à 30-35 % lorsqu'on augmente la quantité de phosphore. Le rendement est encore meilleur (45 %) lorsqu'on emploie la potasse alcoolique, ce qui présente, en outre, l'avantage de fournir un gaz non spontanément inflammable.

Le gaz obtenu par le phosphure de calcium est plus pur; d'après M. Dumas, il peut ne renfermer que 7 % d'hydrogène, et d'après M. P. Thenard, l'hydrogène phosphoré est tout à fait pur si l'on emploie de l'acide chlorhydrique concentré. Il est évident que cela tient en grande partie à la nature du phosphure de calcium.

La décomposition des phosphites ou de l'acide hypophosphoreux, par la chaleur, fournit un gaz beaucoup plus pur. Mais ici encore, le gaz renferme au moins 6 % d'hydrogène, notamment à la fin de l'opération.

Le meilleur procédé consiste à décomposer l'iodure de phosphonium (iodhydrate d'hydrogène phosphoré) par l'eau ou les alcalis. Ce com-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 200 (1871), n° 4.

posé se prépare maintenant avec une grande facilité, d'après M. Baeyers, en ajoutant peu à peu 50 p. d'eau à 100 gr. de Ph. dissous dans CS_2 et auquel on a ajouté avec précaution 150 gr. d'iode. L'iodure de phosphonium se sublime dans les parties froides de l'appareil; on achève de le dégager en chauffant le sulfure de carbone. L'iodure de phosphonium fournit un courant très-régulier d'hydrogène phosphoré lorsqu'on l'introduit dans un petit ballon, mélangé de fragments de verre, et qu'on y laisse tomber goutte à goutte de la potasse par un entonnoir à robinet. Le gaz dégagé est parfaitement pur et son rendement est à peu près théorique (1 litre par 7 gr. 3 d'iodure de phosphonium). Ce gaz, quoique non spontanément inflammable, s'enflamme très-facilement, notamment au contact d'une goutte d'acide nitrique, du chlore ou du brome et même du chlorure de chaux. Il devient inflammable lorsqu'on lui fait traverser de l'acide nitrique contenant des traces d'acide nitreux.

Décomposition de l'hydrogène phosphoré par l'étincelle d'induction. L'hydrogène phosphoré, préparé par l'iodure de phosphonium, se prête très-bien à cette expérience dans les cours. Dès la première étincelle, on voit se produire des nuages de phosphore, et après cinq minutes la décomposition est complète (20^{cc} de gaz fournissent 30^{cc} d'hydrogène pur). L'expérience présente une difficulté dans les eudiomètres ordinaires, car le platine devient cassant et fusible, et il peut arriver que la distance des deux pointes devienne assez grande pour que l'étincelle cesse de passer. On peut remédier à cette inconvénient en munissant les fils de platine d'un bout de charbon, mais l'appareil est assez difficile à construire. L'auteur a adopté une disposition (1) qui permet de retirer à volonté les fils de platine munis d'un bout de charbon; l'entretien de l'appareil en devient beaucoup plus facile.

Sur l'existence et la formation de sels du bioxyde d'azote,
par M. Ed. DIVERS (2).

D'après Schönbein, les azotates alcalins, en solution aqueuse, sont réduits à l'état d'azotites par l'action du sodium. Ce phénomène est facilement produit par l'amalgame de sodium; seulement, l'azotite une fois formé, la réduction va plus loin et il se dégage du bioxyde d'azote. Si l'on ajoute peu à peu un excès d'amalgame à la solution, en refroidissant celle-ci par un courant d'eau froide, l'effervescence ne devient vive que lorsque la quantité de sodium ajoutée répond à

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 243.

(2) *Chemical News*, t. XXII, p. 206. — *Zeitschrift für Chemie*, t. VII, p. 225 (1871), n° 8.

atomes pour 1 moléc. d'azotate; et une fois qu'il y a 4 atomes de sodium un excès de celui-ci ne produit plus d'action. La solution alcaline ainsi obtenue renferme un nouveau sel, mais en très-faible quantité. Neutralisée par l'acide acétique, elle donne avec l'azotate d'argent un précipité jaune, à peu près aussi insoluble que le chlorure d'argent. Ce précipité peut être lavé à l'eau bouillante sans s'altérer; il n'est pas altérable non plus sous l'influence de la lumière. Il est soluble dans l'ammoniaque et dans le carbonate d'ammoniaque, et peut de nouveau être précipité de sa solution ammoniacale par l'acide acétique ou par une addition ménagée d'acide azotique ou sulfurique étendu, ou même par l'expulsion de l'ammoniaque. Il se dissout aussi sans altération immédiate dans les acides sulfurique ou azotique étendus. L'acide azotique concentré l'oxyde immédiatement. Les acides azotique, sulfurique, chlorhydrique moyennement concentrés le décomposent avec dégagement d'azote et formation d'acides azoteux et azotique.

Le précipité obtenu dans la solution primitive est quelquefois noir, ce qui est dû au sodium, à l'huile de naphte ou à l'acétate d'argent. On peut le débarrasser de ce produit noir en le dissolvant dans de l'acide azotique très-étendu et le reprécipitant par une addition convenable d'ammoniaque.

Chauffé, ce précipité se décompose en bioxyde d'azote et argent métallique; en même temps, il se forme un peu d'azotate d'argent. D'après l'analyse, il renferme AzOAg ; la quantité d'argent trouvée est pourtant inférieure de 1 % à la quantité théorique, ce qui peut être dû à une impureté ou à de l'humidité.

Les solutions métalliques autres que l'azotate d'argent ne produisent pas de précipité dans la liqueur réduite par l'amalgame de sodium et neutralisée par l'acide acétique. Après la précipitation du composé argentique, la solution a une réaction acide même dans le cas d'une saturation incomplète par l'acide acétique. Ce fait tient évidemment à ce que le précipité lui-même est alcalin, ce qui se constate aisément en le décomposant par une solution de chlorure de sodium; celle-ci devient alcaline.

On peut amener la liqueur primitive à une neutralité parfaite en ajoutant l'acide acétique, ou l'acide azotique étendu, jusqu'à ce que l'azotate d'argent cesse d'y produire un précipité brun. Une semblable solution n'est pas précipitée par le chlorure de baryum; l'acétate de plomb y produit un précipité volumineux, d'un blanc jaunâtre, devenant jaune et dense par le repos, inaltérable par l'eau bouillante, soluble

dans les acides, décomposable lentement par l'ammoniaque et immédiatement par la soude. Cette solution donne avec le *chlorure mercureux* un précipité blanc; avec l'*azotate mercurieux* un précipité gris; avec le *sulfate de cuivre* un précipité vert olive, soluble dans les acides et dans l'ammoniaque, insoluble dans la soude. Le *chlorure de zinc*, le *chlorure de manganèse*, l'*alun* y produisent des précipités blancs; le *sulfate de nickel*, un précipité vert presque blanc; le *chlorure ferrique*, un précipité rouge-brun, et le *sulfate ferreux*, un précipité blanc devenant vert foncé et quelquefois rouge-brun. Ces deux derniers sels provoquent un dégagement de gaz et il est probable que les précipités produits sont des hydrates d'oxydes.

Le sel ammoniac, comme le chlorure de sodium, décompose le sel d'argent, mais la solution perd immédiatement de l'ammoniaque, de sorte que le sel ammoniacal ne paraît pas exister.

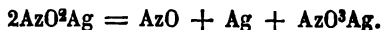
Le *permanganate de potassium* est facilement réduit par la liqueur neutralisée, surtout si elle est encore un peu alcaline. L'*iodure de potassium* n'y produit pas de réaction; la solution d'*iode* est décolorée. La solution acidulée ne colore pas le sulfate ferreux, si ce n'est lorsqu'on y ajoute de l'acide sulfurique concentré. La solution acidulée par l'acide acétique dégage, quand on la chauffe, du protoxyde d'azote :



L'auteur donne à l'acide AzOH qui forme les sels précédents, le nom d'*acide hypoazoteux*.

Action de la chaleur sur l'azotite d'argent,
par M. Ed. DIVERS (1).

Les produits de la décomposition consistent en azotate d'argent, argent métallique et oxydes d'azote. Mais les proportions de ces produits varient avec les conditions de l'expérience. Si on chauffe l'azotite d'argent de 85 à 140° dans un creuset découvert, la décomposition peut s'exprimer par l'équation $3\text{AzO}^2\text{Ag} = \text{Az}^2\text{O}^3 + \text{Ag} + \text{AzO}^3\text{Ag}$. Si l'on opère dans un creuset couvert, de manière que les produits gazeux restent plus longtemps en contact avec les parties solides, la réaction change et peut se traduire par l'équation :



Dans une autre série d'expériences, le creuset n'était qu'à moitié

(1) *Journal of the chemical Society*, t. ix, p. 85.—*Deutsche chemische Gesellschaft*, t. iv, p. 282 (1871), n° 5.

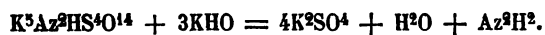
fermé et l'azotite se décomposa en argent métallique et peroxyde d'azote. L'auteur conclut de ses expériences que l'azotite d'argent se décompose, comme d'autres sels d'argent, en argent métallique et en radical d'acide ou en ses composants, et que l'azotate d'argent, le bioxyde d'azote, l'acide nitreux ne sont que des produits de réactions secondaires.

Recherches sur les acides sulfazotés, par M. Ad. CLAUS (1).

Indépendamment des acides *sulfammoniques*, l'auteur distingue une seconde classe d'acides sulfazotés, qu'il nomme *acides sulfoxyazotiques*, parce que l'azote y existe encore en partie uni directement à l'oxygène.

Disulfohydroxyazoate de potassium $\text{AzOH} \cdot 2(\text{SO}^3\text{K}) + 2\text{H}^2\text{O}$. Ce sel forme des cristaux transparents, durs, brillants et incolores; ce sont des octaèdres très-allongés à arêtes généralement arrondies. Il est à peu près insoluble dans l'eau froide, assez soluble dans l'eau chaude. Chauffée vers 60° , sa solution se décompose en donnant du sulfate acide de potassium et un nouveau sel sulfazoté. Les cristaux eux-mêmes éprouvent très-facilement cette décomposition et on ne peut pas les conserver plus de 2 à 3 heures dans le vide sans qu'ils se transforment en une masse paque et acide. La présence de la potasse lui donne beaucoup plus de stabilité, tandis que l'addition d'un acide produit la décomposition même à froid. Les cristaux secs se décomposent brusquement lorsqu'on les chauffe vers $80-90^\circ$. Chauffés avec une base, ils ne perdent que le tiers de leur azote à l'état d'ammoniaque.

Sulfazotate de potassium $\text{AzH} \cdot \text{AzO}^2\text{K} \cdot 4(\text{SO}^3\text{K}) = \text{K}^5\text{Az}^2\text{HS}^4\text{O}^{14}$. Tables rhomboïdales, incolores et transparentes, ne renfermant pas d'eau de cristallisation et supportant une température de 120° sans s'altérer. Conservés quelques semaines, ils deviennent opaques et acides. Ce sel se dissout sans altération dans l'eau bouillante, avec une réaction alcaline. Chauffé à 150° , ou traité par un acide concentré, il fournit du bioxyde d'azote. Distillé avec de la chaux sodée, il n'abandonne que le tiers de son azote à l'état d'ammoniaque :



Les acides étendus décomposent les cristaux et leur solution en produisant de l'acide sulfurique. La solution de ce sel, traitée par du per-

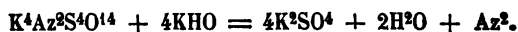
(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 186 et 221 (1871), nos 4 et 5. — *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLVIII, p. 52 et 194, avril et mai 1871.

oxyde de plomb ou de l'oxyde d'argent vers 50°, se colore en *bleu foncé*, en donnant naissance au sel suivant :



Oxysulfazotinate de potassium $\text{Az}^2\text{O}^2.4(\text{SO}^3\text{K}) = \text{K}^4\text{Az}^2\text{S}^4\text{O}^{14}$. La solution bleue de ce sel l'abandonne à l'état anhydre en cristaux d'un jaune vif. Ce sel est extrêmement instable. La solution bleue se décolore par l'addition d'une goutte d'acide, par l'action de la potassière, etc. ; les cristaux jaunes s'altèrent avec la même facilité, sans cause apparente.

Chauffés avec de la chaux sodée, ils fournissent toujours de l'ammoniaque, quoiqu'on n'eût pas dû s'y attendre :



La quantité d'ammoniaque dégagée correspond au sixième de l'azote total.

Dans toutes les décompositions de ce sel, il se produit un nouveau sel sulfazoté, 1/4 du soufre qui y est contenu produit du sulfate de potasse et la moitié de l'azote se dégage sous une forme ou sous une autre. Le sel ainsi produit est désigné par l'auteur sous le nom de :

Trisulfoxyazoate de potassium $\text{AzO}.3\text{SO}^3\text{K} + \text{H}^2\text{O} = \text{K}^3\text{AzS}^3\text{O}^{10} + \text{H}^4\text{O}$. Sa formation se représente le mieux par



Ce sel cristallise en tables rhomboïdales régulières, brillantes, incolores et transparentes, perdant facilement leur eau à 100°.

C'est une des combinaisons sulfazotées les plus stables. L'eau bouillante ne l'altère pas. Chauffé avec de la potasse solide, elle fournit le tiers de son azote à l'état d'ammoniaque.

La production des deux premiers sels décrits ci-dessus ne résulte pas directement, d'après l'auteur, de l'action du sulfite de potassium sur l'azotite, mais est précédée de la formation de toute une série de sels qui n'ont pas encore pu être étudiés à cause de leur grande instabilité.

Au disulphydroxyazoate de potassium se rattache une autre combinaison, le *sulphydroxylamate de potassium* $\text{AzOH}^2\text{SO}^3\text{K}$ (sulfaxidate de potassium de M. Fremy), qui se produit dans la plupart des décompositions de ce sel : ainsi, par l'action de l'eau bouillante ou des acides étendus,



Cette équation exige que la moitié du soufre se sépare à l'état de sulfate, ce qui est confirmé par l'expérience. La séparation de ce nouveau sel du sulfate potassique ne peut pas se faire par cristallisation, car la solubilité est à peu près la même; on est obligé de le transformer en sel de baryum. Pour cela on précipite d'abord par le chlorure de baryum, on filtre et on ajoute de l'hydrate de baryte. La combinaison barytique ainsi obtenue ne paraît pas avoir une composition constante. On la décompose à froid par l'acide sulfurique étendu et on sature l'acide libre par du carbonate de potasse.

L'*acide sulphydroxylamique* se distingue essentiellement des autres acides sulfazotés en ce qu'il peut exister à l'état de liberté, même en présence d'un acide; tandis qu'au contraire il présente moins de stabilité en présence d'un alcali.

La potasse en excès le décompose en transformant tout le soufre en sulfate; quant à l'azote, une partie seulement ($1/3$ ou $1/2$) se dégage à l'état d'ammoniaque, le reste à l'état d'azote libre et probablement de protoxyde d'azote. Ce genre de décomposition, ainsi que l'action réductrice qu'exerce le sulphydroxylamate de potassium en présence d'un peu de potasse sur les sels de cuivre et d'argent, justifient le nom que lui a donné l'auteur et autorisent à l'envisager comme un dérivé hydroxylamidé de l'acide sulfurique



Pour de plus amples renseignements sur ces composés et sur leur mode de préparation, nous devons renvoyer au mémoire très-détaillé de l'auteur, inséré dans les *Annalen der Chemie und Pharmacie*.

Quant à la production du *disulphydroxyazoate* et du *sulfazotinate de potassium*, nous devons nous borner aux indications suivantes :

On fait passer un courant d'acide sulfureux pur à travers une solution d'azotite de potassium. La liqueur s'échauffe beaucoup et devient jaune; en la laissant refroidir après filtration, elle se prend en une bouillie cristalline qu'on exprime avec soin. Vu au microscope, ce produit forme de petites aiguilles, mais, malgré son apparente homogénéité, il constitue un mélange. Une portion, en effet, se dissout assez facilement dans l'eau froide, et constitue le *disulphydroxyazoate de potassium*; la portion insoluble est du *trisulfammonate de potassium*.

Quant au *sulfazotinate de potassium*, on l'obtient facilement en par-

tant du produit brut précédent. On dissout celui-ci dans deux à trois fois son poids d'eau bouillante, on fait bouillir pendant quelques minutes, on filtre et on laisse refroidir.

Le sulfazotinate ne tarde pas à se séparer en belles tables rhomboidales qui finissent par former une croûte dure et compacte. Les eaux mères encore tièdes fournissent généralement, après décantation, des cristaux de disulfhydroxyazoate de potassium ayant échappé à la décomposition, grâce à l'alcalinité de la liqueur; aussi, pour n'avoir pas un mélange de ce dernier sel, faut-il décanter avant le refroidissement complet de la solution.

Sur les chlorures de l'acide sulfurique,
par M. A. MICHAELIS (1).

1. *Chlorure pyrosulfurique.* Par l'action du chlore sur son volume d'anhydride sulfureux au soleil, M. Regnault a obtenu un liquide bouillant à 77°, le chlorure de sulfuryle SO^2Cl^2 . M. Williamson a obtenu un chlorure de même composition par l'action de PCl^5 sur l'anhydride sulfurique ou sur la chlorhydrine $\text{SO}^2(\text{OH})\text{Cl}$. Enfin, d'après M. Odling, il se forme également par l'action de l'oxychlorure de phosphore sur le sulfate de plomb. Suivant l'auteur, ces dernières assertions ne sont pas fondées.

Le perchlorure de phosphore n'agit que difficilement sur l'anhydride sulfurique pur, et il faut chauffer au bain-marie. Dès qu'on a ajouté la moitié de la quantité de perchlorure indiquée par l'équation



tout l'anhydride sulfurique a disparu, et si l'on continue à ajouter du perchlorure, il se dégage du chlore et du gaz sulfureux. Par la distillation fractionnée, on retire alors du produit de l'oxychlorure de phosphore et un liquide bouillant à 143° qui n'est pas du chlorure de sulfuryle, mais du chlorure pyrosulfurique $\text{S}^2\text{O}^5\text{Cl}^2$ produit d'après l'équation



C'est un liquide incolore, bouillant à 146° (corrigé) et dont la densité à 18° est égale à 1,819. Ces données se rapprochent de celles indiquées par H. Rose (point d'ébullition 145°; densité = 1,818), mais ne s'accordent pas avec celles de M. Rosenstiehl (point d'ébullition 145-150°; densité, 1,762), qui indique en outre que le produit se décompose rapide-

(1) *Jenaische Zeitschrift*, t. vi, p. 235 et 292. — *Zeitschrift für Chemie*, t. v, p. 149 (1871), n° 5.

ment par l'eau. Le produit de M. Rosenstiehl était sans doute mélangé de $\text{SO}^2(\text{OH})\text{Cl}$. En effet, le chlorure pyrosulfurique n'est décomposé que *lentement et tranquillement* par l'eau en acides sulfurique et chlorhydrique. Traité par PCl^5 il donne, non le chlorure de sulfuryle SO^2Cl^2 , ce qui serait possible, mais du chlore libre et de l'anhydride sulfureux.

Le chlorure de sulfuryle ne se forme pas davantage par l'action de PCl^5 sur $\text{SO}^2(\text{OH})\text{Cl}$. Ce dernier se comporte dans ce cas comme $\text{SO}^3 + \text{HCl}$; car, suivant la quantité de perchlorure de phosphore employée, il se forme, outre l'oxychlorure de phosphore, du chlore, du gaz sulfureux et de l'acide chlorhydrique, ou bien de l'acide chlorhydrique et du chlorure pyrosulfurique :



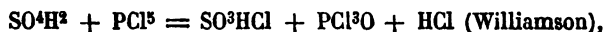
Les deux réactions indiquées par M. Williamson sont donc erronées.

Lorsqu'on chauffe 6 moléc. d'anhydride sulfurique avec 2 moléc. PCl^3O à 160° en tubes scellés, il se forme encore du chlorure pyrosulfurique :

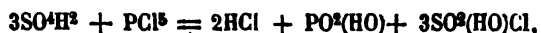


Quant au fait de la formation de SO^2Cl^2 par l'action de PCl^5 sur le sulfate de plomb, annoncé par M. Odling, il est tout à fait erroné, car il n'y a aucune action. En définitive, le chlorure de sulfuryle ne peut en aucune façon être obtenu par l'anhydride sulfurique : celui-ci se comporte plutôt comme S^2O^6 .

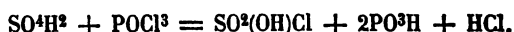
Chlorure d'hydroxyl-sulfuryle (chlorhydrine sulfurique, chlorhydrate d'acide sulfurique), $\text{SO}^2(\text{OH})\text{Cl}$. Si l'on fait agir le pentachlorure de phosphore sur l'acide sulfurique dans les proportions indiquées par l'équation



et si l'on soumet les produits supérieurs à la distillation fractionnée, on obtient deux portions bouillant, l'une à 143° , l'autre à 155° . Cette dernière est le chlorure d'hydroxylsulfuryle, tandis que la première est du chlorure pyrosulfurique résultant de l'action de PCl^5 sur $\text{SO}^2(\text{OH})\text{Cl}$, et l'on n'obtient celui-ci à l'état de pureté qu'en faisant agir 3 mol. d'acide sulfurique sur 1 mol. PCl^5 , qui se transforme alors en acide métaphosphorique :



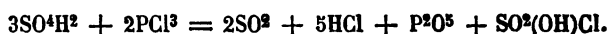
ainsi que l'a déjà fait voir M. St. Williams (1); ou par la réaction de l'oxychlorure de phosphore sur l'acide sulfurique :



Cette dernière réaction se prête très-bien à sa préparation.

Le chlorure d'hydroxyl-sulfuryle est un liquide incolore, bouillant à 158°,4 (corrigé), se décomposant très-vite au contact de l'eau. Densité à 18° = 1,776.

Un autre mode de préparation facile de ce chlorure est l'action du trichlorure de phosphore sur l'acide sulfurique; réaction qui a lieu lentement à froid, rapidement à chaud, avec dégagement de SO^2 et HCl, et formation d'anhydride phosphorique :



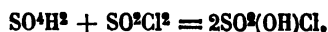
M. Carius, dans l'action du perchlorure de phosphore sur le sulfate de plomb, avait obtenu un produit qui, soumis à la distillation fractionnée, put être partagé en trois portions : la première, obtenue en petite quantité, bouillant de 80 à 95° et donnant de l'acide sulfureux et fort peu d'acide sulfurique par sa décomposition par l'eau; c'était donc principalement du chlorure de thionyle; la seconde portion était de l'oxychlorure de phosphore, et la troisième, bouillant de 145 à 150° et se décomposant lentement par l'eau, ne pouvait être que du chlorure de pyrosulfuryle. Il suit de là que la réaction indiquée par M. Carius ne se prête nullement à la préparation du chlorure de sulfuryle.

La décomposition, dans ce cas, a lieu sans doute en deux phases : dans la première, il se forme du chlorure de sulfuryle donnant de l'anhydride sulfureux par l'action d'une nouvelle quantité de PCl^3 ; dans la seconde, cet anhydride sulfureux est transformé par PCl^3 en chlorure de thionyle.

L'auteur a préparé le chlorure de sulfuryle par la méthode de M. Regnault. Ce chlorure de sulfuryle, au contact d'une petite quantité d'eau, se décompose en acide chlorhydrique et chlorure d'hydroxyle-sulfuryle :



L'action de l'acide sulfurique donne naissance au même produit :



Le perchlorure de phosphore agit peu à peu, à la température ordi-

(1) *Bulletin de la Société chimique*, t. xiii, p. 228.

naire, sur le chlorure de sulfuryle en dégageant du chlore et en produisant du chlorure de thionyle et de l'oxychlorure de phosphore :



Action du trichlorure de phosphore sur les anhydrides et sur les chlorures, par M. A. MICHAELIS (1).

Trichlorure de phosphore et chlorure de thionyle. Ces deux corps furent chauffés à 160°, dans la proportion de 3 moléc. du premier pour 1-moléc. du second. Il se sépara un corps blanc qui se trouva être du perchlorure de phosphore, et le liquide qui le baignait put être séparé par distillation fractionnée en oxychlorure et sulfochlorure de phosphore. Ce dernier, bouillant à 124°, fut caractérisé par le sulfure de plomb produit par l'action de la soude, puis par l'action de l'acétate de plomb. La décomposition avait donc eu lieu suivant l'équation



La réaction n'est complète qu'après 24 heures.

Trichlorure de phosphore et chlorure de soufre (SCI). La réaction est terminée après 6 heures, à 160° ; il se sépare du perchlorure de phosphore et il se forme du sulfochlorure PSCl^3 , qui peut être ainsi facilement préparé par cette réaction.

Trichlorure de phosphore et anhydride sulfureux. Les deux corps se mélangent sans élévation de température et, même à 140°, il ne se produit pas de réaction sensible.

Trichlorure de phosphore et anhydride sulfurique. Chaque goutte de PCl^3 produit, au contact de l'anhydride sulfurique, une réaction énergique et une élévation de température, en même temps qu'il se dégage de l'anhydride sulfureux. Quand on a ajouté 1 moléc. de trichlorure pour 1 moléc. d'anhydride, le mélange est liquide et presque entièrement formé d'oxychlorure de phosphore :



Trichlorure de phosphore et anhydride arsénieux. La réaction commence à 110° et est facilement achevée à 130°. Il se forme du trichlorure d'arsenic, bouillant à 132°, et il se sépare de l'arsenic et de l'anhydride phosphorique :



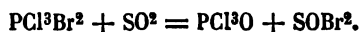
L'oxychlorure de phosphore ne réagit pas à 160° sur l'anhydride ar-

(1) *Jenaische Zeitschrift*, t. vi, p. 240. — *Zeitschrift für Chemie*, t. vii, p. 151 (1871), n° 5.

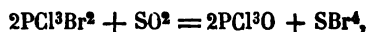
sénieux et, chose remarquable, ce dernier n'est pas attaqué par le perchlorure de phosphore, même à 200°.

Action du chlorobromure de phosphore sur l'anhydride sulfureux, par M. A. MICHAELIS (1).

Du gaz sulfureux fut dirigé à travers du brome placé sous une couche de trichlorure de phosphore, auquel il ne se mélange pas. Peu à peu le liquide devint homogène et d'un brun rouge. Le brome avait absorbé la *moitié* environ de la quantité d'anhydride sulfureux indiquée par l'équation



Par la distillation fractionnée, on sépara du brome libre et de l'oxychlorure de phosphore, ainsi qu'un liquide bouillant à 115° et qui, par des redistillations, se décompose de même en brome et trichlorure de phosphore, laissant un résidu liquide noir et pesant, n'adhérant pas au verre et ayant l'odeur du chlorure de soufre. C'est du bromure de soufre BrS qu'on peut redistiller rapidement à 210-220° dans un courant d'acide carbonique. Ce bromure résulte évidemment de la décomposition du perbromure SBr^4 formé d'après l'équation



équation qui est d'accord avec la quantité de SO^2 absorbée. L'action a sans doute lieu en trois phases : il se produit d'abord du bromure de thionyle, qui se décompose de nouveau en acide sulfureux et perbromure de soufre, soit protobromure et brome :



et



Faits nouveaux concernant le sélénium, par M. P. GUYOT (2).

L'auteur tire de ses expériences les conclusions suivantes :

- 1° Le sélénium, en solution sulfocarbonique, ne précipite pas les sels acides, sauf le nitrate d'argent;
- 2° Parmi les sels neutres, il ne précipite que le nitrate d'argent;
- 3° Il précipite un certain nombre de métaux en solutions alcalines,

(1) *Jenaische Zeitschrift*, t. VI, p. 297.—*Zeitschrift für Chemie*, t. VII, p. 185 (1871), n° 6.

(2) *Comptes rendus*, t. LXXII, p. 685.

parce qu'il se forme de l'hydrogène sélénié; tous ces précipités sont des séléniures;

4° Il forme avec l'iode du protoiodure du sélénium cristallisable.

Sur le bromure de soufre (nouveau feu liquide),

par M. P. GUYOT (1).

Lorsqu'on ajoute du brome à un excès de fleur de soufre et qu'on filtre sur l'amianté, on obtient un liquide rougeâtre fumant, d'une odeur analogue à celle du chlorure de soufre. C'est le bromure de soufre $\text{BrS}(\text{S} = 16; \text{Br} = 80)$.

Traité par l'ammoniaque, ce produit ne tarde pas à bouillonner et à dégager des fumées blanches très-épaisses; la solution du bromure de soufre dans le sulfure de carbone se comporte d'une manière analogue, sans s'enflammer, ce qui a lieu lorsqu'on y ajoute du phosphore. L'auteur nomme un semblable mélange *nouveau feu lorrain*. Il possède l'avantage sur le *feu lorrain* de M. Nicklès (chlorure de soufre dans le sulfure de carbone) de ne s'enflammer qu'après une ou deux minutes.

Action du chlore, du brome et de l'iode sur le fluorure d'argent,

par M. GORE (2).

Les appareils employés par l'auteur étaient en platine, en charbon, ou en fluorures. Le chlore décompose complètement le fluorure d'argent au rouge; si l'on opère dans un vase de platine, ce métal est attaqué et il se forme un platinofluorure de chlorure d'argent



Des vases de cryolithe ou de spath fluor ne résistèrent pas au fluorure d'argent fondu. Vers 15° le fluorure d'argent n'est attaqué que superficiellement par le chlore, même après un contact de 38 jours. A 110° également, l'action n'est que peu prononcée après 15 jours. Lorsqu'on fait passer un courant de chlore dans une solution de fluorure d'argent, il y a élévation de température et dégagement d'oxygène.



Le gaz acide chlorhydrique sec décompose complètement le fluorure d'argent fondu.

Le brome n'attaque que lentement le fluorure d'argent; une tem-

(1) *Comptes rendus*, t. LXXII, p. 685.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 131 (1871), n° 2.

pérature de 100° n'active pas son action; mais au rouge, dans un vase de platine, la décomposition du fluorure est complète; une partie du fluor se dégage tandis qu'une autre portion s'unit au platine et donne une combinaison insoluble de fluorure platinique et de bromure d'argent. Dans des vases de charbon, tout le fluor se dégage, combiné au carbone. Le brome agit comme le chlore sur une solution aqueuse de fluorure d'argent.

L'iode attaque le fluorure d'argent au rouge, comme le brome.

Les acides bromique et iodique donnent des précipités abondants dans la solution de fluorure d'argent, ce qui n'a pas lieu avec l'acide chlorique.

Sur les nitrochromates de potassium,
par **M. L. DARMSTAEDTER** (1).

Lorsqu'on chauffe du bichromate de potasse avec 2 p. d'acide azotique concentré, on obtient par le refroidissement de belles tables rhomboïdales aciculaires, cramoisies. Ces cristaux ressemblent beaucoup au chlorochromate; le contact de l'eau les rend opaques et la solution aqueuse ne donne pas les mêmes cristaux par la concentration. La formule probable de ce sel, mais qui mérite confirmation, est $\text{CrO}_2^{\text{OK}}_{\text{AzO}_2}\text{CrO}_3$. En chauffant le bichromate avec un grand excès d'acide nitrique, l'auteur a obtenu des croûtes d'un rouge grenat correspondant à la formule $\text{CrO}_2^{\text{OK}}_{\text{AzO}_2} \cdot 2\text{CrO}_3$ (2).

Sur quelques réactions du silicate de potasse,
par **M. F.-A. FLUCKIGER** (3).

M. Vogel a annoncé récemment (4) qu'il se sépare de la silice par le mélange de solutions concentrées de silicate et de borate de potasse avec excès d'alcali. L'auteur conclut d'une série d'expériences que les sels de potassium, de sodium, de lithium et d'ammonium les plus solubles possèdent la propriété de précipiter la silice d'une solution concentrée de silicate de potasse. Mais cette propriété disparaît par une faible dilution, cependant quelques sels ammoniacaux la conservent même par une dilution assez forte. Ainsi on obtient encore une préci-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 117 (1871), n° 2.

(2) On ne peut s'empêcher d'être frappé de l'analogie que présentent ces combinaisons avec celles que forme l'anhydride sulfurique avec l'azotate de potasse, et qui sont décrites par M. Schultz-Sellack. (Voy. p. 46.) Ed. W.

(3) *Zeitschrift für Chemie*, t. VII, p. 89 (1871), n° 3.

(4) *Bulletin de la Société chimique*, t. XIII, p. 423.

pitation de silice lorsqu'on ajoute quelques gouttes d'une solution de sel ammoniac (à 1/8) à une solution de silicate de soude de 1,392 de densité, étendue de 29 p. d'eau, quoique cette solution ne renferme que 2 % de silicate. Une solution renfermant 0,5 % de silicate est à peine troublée par le sel ammoniac, tandis que le nitrate d'ammoniaque ou le sulfocyanate de potasse en séparent rapidement la silice. Des solutions concentrées de bromure ou de chlorure de potassium ne précipitent pas à froid le silicate de potasse, mais bien à chaud. Le sulfate de soude en solution saturée à froid ne précipite pas la silice, ce qui a lieu lorsqu'on emploie la même solution saturée à chaud.

L'action du nitrate de soude est remarquable. Lorsqu'on ajoute une solution de ce sel dans 1 p. d'eau à une solution de 1,392 de densité, on obtient immédiatement un précipité de silice; si ce sel est dissous dans 2 p. d'eau et qu'on ajoute cette solution à son volume de silicate, il ne se produit pas de précipité; mais si l'on chauffe à 54°, il se sépare immédiatement de la silice gélatineuse et la solution se prend presque en masse.

Par le refroidissement cette gelée se redissout entièrement et l'expérience peut se renouveler à volonté. Si la proportion de nitrate était plus considérable, le précipité ne se redissoudrait qu'en partie ou pas du tout. La redissolution n'a plus lieu non plus si l'on porte pendant quelque temps le mélange à 80°, parce que la silice devient alors insoluble.

L'ammoniaque de 0,921 de densité produit dans la lessive de silicate de 1,392 de densité un abondant dépôt de silice gélatineuse; si l'on ferme le ballon et si l'on chauffe, la silice se redissout pour se déposer de nouveau par le refroidissement (1).

Il faut 2 volumes d'ammoniaque pour 10 vol. de silicate. La *propylamine* décompose aussi les silicates alcalins.

Le chlore et le brome décomposent la lessive de silicate en précipitant de la silice; l'iode ne produit pas cette décomposition.

Le *phénol* et la *créosote* possèdent cette propriété à un haut degré.

L'*hydrate de chloral* la possède aussi.

Parmi les matières qui sont encore dans ce cas, l'auteur cite les solutions d'*albumine* et de *gélatine*. La gomme purifiée par dialyse en présence d'acide chlorhydrique, ne précipite pas la silice, ce qui a lieu avec la gomme ordinaire, par suite des sels qu'elle renferme.

(1) D'après M. W. Heintz (*Archiv. der Pharmacie* [2] cXLVI, p. 1), le précipité produit par l'ammoniaque concentrée, ainsi que par le salpêtre, est non de la silice, mais du silicate de soude. Cette expérience se prête très-bien à la préparation de ce sel à l'état de pureté.

Le sucre, la dextrine, la glycérine, l'urée ne précipitent pas la silice, même en solution concentrée et à chaud.

Sur l'acide titanique cristallisé dans le sel de phosphore,
par **M. A. KNOP** (1).

L'auteur a répété sur une plus grande échelle que M. G. Rose une série d'expériences sur la cristallisation au moyen du chalumeau. Il se servait pour ses expériences du fourneau à gaz de Perrot. L'acide titanique peut s'obtenir très-bien cristallisé dans le borax en prismes fins ou avec les combinaisons $m, b^{1/2}$.

Dans le sel de phosphore on obtient des cristaux que M. G. Rose regarde comme de l'anatase, mais qui sont en réalité une *combinaison d'acide titanique et d'acide phosphorique* $3\text{TiO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$. Ce sont des cristaux transparents d'un jaune de miel, à éclat adamantoïde, paraissant appartenir au système rhomboïdal. Densité = 2,9.

Composition de l'eau de la mer d'Irlande,
par **MM. T.-S. THORPE** et **E.-H. MORTON** (2).

L'eau analysée avait été recueillie en hiver, sous $54^{\circ}18'$ lat. Nord et $4^{\circ}11'$ long. O., à égale distance entre l'Angleterre, l'Ecosse et l'Irlande. Cet endroit est traversé par un courant venant du sud; c'était donc en quelque sorte de l'eau de l'Océan, mais ayant subi l'influence des côtes du canal d'Irlande. La densité de l'eau à 0° était 1,02721, et à 15° , 1,02484.

Un litre de cette eau laissa $33^{\text{gr}},83855$ d'un résidu sec, dont la composition peut être représentée par :

Chlorure de sodium	26,43918
Chlorure de potassium	0,74619
Chlorure de magnésium	3,15083
Bromure de magnésium	0,07052
Sulfate de magnésium	2,06608
Carbonate de magnésium	traces
Sulfate de calcium	1,33158
Carbonate de calcium	0,04754
Chlorure de lithium	traces
Chlorure d'ammonium	0,00044
Azotate de magnésium	0,00207
Silice	traces
Carbonate ferreux	0,00503

Total 33,85946

En été, l'eau de la mer d'Irlande renferme un peu plus de principes

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLVII, p. 363. Mars 1871.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLVIII, p. 122. Avril 1871.

solides. Celle recueillie au mois d'août laissait 34^{gr},0821 de résidu par litre, renfermant 18,7353 de chlore et 2,6239 SO⁴.

D'après Forchhammer, la teneur en sels de l'eau de l'Océan, vers 30° latitude N., n'est soumise qu'à peu de variations; la teneur moyenne est de 35^{gr},976 par litre.

Les auteurs attribuent la différence en moins accusée par leurs analyses au mélange d'eau douce dans le voisinage des côtes. D'après MM. Clemm, Figuier, Mialhe, Bischoff, l'eau de la mer du Nord, dans le voisinage des côtes, contient 30,5 à 32,8 grammes de substances minérales par litre.

Solubilité de l'oxyde de cuivre et de l'oxyde de fer dans les alcalis,
par M. O. LOEW (1).

Les solutions concentrées des alcalis caustiques peuvent dissoudre non-seulement l'hydrate de cuivre, mais aussi l'oxyde noir. La soude concentrée, chauffée longtemps avec de l'oxyde de cuivre anhydre, se colore en bleu foncé et renferme alors 1 mol. d'oxyde de cuivre pour 2 mol. de soude. Par la dilution avec l'eau, par l'agitation avec de l'alcool, ou par neutralisation avec l'acide acétique, cette solution donne un précipité d'oxyde noir, sans qu'il se forme d'abord d'hydrate. Cette solution d'oxyde de cuivre dans la soude laisse déposer à la longue une poudre bleu clair renfermant équivalents égaux de soude et d'oxyde de cuivre. Le produit de la fusion de l'oxyde de cuivre avec de la potasse en excès se dissout également dans l'eau avec une coloration bleue.

L'oxyde de fer, fondu avec la potasse, donne de même un produit qui, mis en digestion avec de l'acide acétique concentré, donne une solution d'où l'addition d'une grande quantité d'eau sépare de l'oxyde de fer.

(1) *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. VIII, p. 463 (1870).

CHIMIE ORGANIQUE.

**Décomposition du cyanogène par l'acide chlorhydrique alcoolique,
par M. J. VOLHARD (1).**

Lorsqu'on fait passer un courant de cyanogène à travers une solution d'acide chlorhydrique dans l'alcool, il se forme du sel ammoniac, de l'oxalate d'éthyle et du chlorure d'éthyle :



Comme produits accessoires, il se forme de l'acide formique, et, si l'alcool n'était pas saturé d'acide chlorhydrique, de l'oxamide.

**Action de la lumière sur le cyanure rouge,
par M. H. VOGEL (2).**

On sait depuis longtemps que la solution du ferricyanure de potassium s'altère à la longue et l'on n'attribuait cette altération qu'à la présence de matières organiques dans l'eau. En réalité, elle résulte surtout de l'influence de la lumière, comme on peut s'en convaincre en exposant une solution de 1 p. de sel dans 10 p. d'eau à l'action des rayons solaires pendant quelques heures. Elle donne alors un précipité bleu avec le chlorure ferrique et un précipité brun avec les sels d'urane, ce qui indique qu'elle a éprouvé une réduction et qu'il s'y est formé du ferrocyanure. Déjà après 30 secondes cette influence peut être mise en évidence.

Les rayons jaunes sont sans influence.

L'auteur a pu obtenir des épreuves photographiques en plongeant une feuille de papier dans une solution de cyanure rouge, la séchant dans le vide et la plaçant sous un cliché négatif. Après une courte insolation on ne remarque qu'une image très-faible, mais qui se révèle en bleu par une immersion dans du chlorure ferrique, ou en brun par une immersion dans un sel d'urane.

Il est important pour les usages analytiques de conserver la solution de cyanure rouge à l'abri de la lumière, aussi bien que de la poussière.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLVIII, p. 118. Avril 1871.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 90 (1871), n° 2.

.. Sur une modification isomérique du sulfocyanate de potassium,
par M. A. FLEISCHER (1).

La théorie prévoit l'existence d'un isomère du sulfocyanate de potassium, mais jusqu'à présent on n'a pas réussi à l'obtenir. L'auteur est parvenu à le préparer en traitant l'acide persulfocyanique par la potasse; il nomme le produit *isosulfocyanate de potassium*. On l'obtient ainsi à l'état d'une masse grenue blanche qu'on peut purifier par l'alcool bouillant. L'isosulfocyanate de potassium se dissout très-facilement dans l'eau avec abaissement de température; il est presque insoluble dans l'alcool fort; l'alcool faible le dissout et l'abandonne quelquefois en petites aiguilles. La solution aqueuse, exposée sur l'acide sulfurique, l'abandonne en cristaux durs qui renferment $2\text{KCSAz} + \text{H}^2\text{O}$.

Les acides font éprouver à ce sel une décomposition que l'auteur n'a pas encore approfondie; ils séparent de sa solution un corps jaune; les cristaux eux-mêmes, traités par un acide, donnent le même corps, sans dégagement de gaz.

Les réactions de l'isosulfocyanate de potassium avec les solutions métalliques diffèrent de celles du sulfocyanate.

Sa solution neutre donne avec une goutte de *chlorure ferrique* une coloration brune qui disparaît par l'addition d'une plus grande quantité de chlorure; par le repos la solution laisse déposer un corps pulvérulent jaune, quelquefois cristallin.

Si la solution de l'isosulfocyanate est acide, il n'y a pas de coloration brune; mais avec le temps, ou par l'ébullition, elle rougit et laisse déposer le corps jaune indiqué plus haut.

L'*azotate d'argent* donne avec l'isosulfocyanate un précipité jaune clair, très-peu soluble dans l'ammoniaque. Le *sous-acétate* de plomb donne également un précipité jaune; le *sulfate de cuivre*, un précipité jaune-vert; le *sulfate de cobalt*, un précipité vert-brun; le *sulfate de nickel*, un précipité rougeâtre; le *sulfate de cadmium*, un précipité finalement blanc; le *chlorure stanneux*, un précipité volumineux jaune foncé; le *chlorure mercurique*, un précipité volumineux blanc; le *nitrate mercurieux*, un précipité noir. Ces réactions, comme on le voit, diffèrent complètement de celles du sulfocyanate ordinaire.

L'isosulfocyanate peut se transformer en sulfocyanate: cette transformation est complète lorsqu'on le fond; elle se produit aussi en quantité notable par l'évaporation de sa solution au bain-marie.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 190 (1871), n° 4.

L'isosulfocyanate d'argent, mis en contact à froid avec de l'iodure d'éthyle, répand l'odeur de l'essence de moutarde.

La solution alcoolique d'*acide persulfocyanique* donne avec l'azotate d'argent un précipité jaune; avec le chlorure mercurique, un précipité blanc. Bouillie avec de l'oxyde de mercure, elle laisse déposer par le refroidissement un sel bien cristallisé. Avec l'iode, elle fournit de beaux cristaux d'un jaune d'or.

Le pseudosulfocyanogène, ce corps si indifférent, est facilement attaqué lorsqu'on le traite par la potasse alcoolique et l'ammoniaque. L'auteur poursuit ces recherches.

**Sur le cyanate de potassium isomérique,
par M. A. BANNOW (1).**

L'auteur ne fait connaître ce travail, non encore achevé, que par suite de la publication du travail précédent. Il a traité le paracyanogène, par la potasse et obtenu un sel cristallisé en longues aiguilles, dont les caractères sont en général ceux du cyanate de potassium, mais qui s'en distingue cependant; ainsi on le sépare très-facilement de ce dernier par cristallisation. Il se forme en général dans les circonstances qui, à une température inférieure, produisent le cyanate.

On l'obtient aussi en faisant passer du chlorure de cyanogène dans une lessive concentrée de potasse.

Ce nouveau sel cristallise dans l'alcool en longues aiguilles très-différentes de la cristallisation du cyanate. Jusqu'à présent une seule réaction le distingue de ce dernier. Lorsqu'on traite sa solution pendant longtemps par un alcali et qu'on précipite ensuite, après neutralisation, par de l'azotate d'argent, on obtient un précipité blanc, insoluble à la lumière, dont la composition est exprimée par C^2Ar^2Ag .

Les recherches sur cet isomère du cyanate de potassium sont entachées de grandes difficultés : dans sa préparation, on n'en obtient toujours que des quantités restreintes, et dans les réactions qu'on cherche à opérer, lui ou ses dérivés éprouvent facilement la transposition moléculaire. Ainsi, lorsqu'on traite le sel d'argent par de l'iodure d'éthyle, on obtient un éther qu'on ne peut séparer à froid de l'iodure d'argent et qui, à chaud, se transforme en cyanate d'éthyle ordinaire.

Le cyanate de potasse se transforme en son isomère lorsqu'on le chauffe avec de l'iodure de cyanogène.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 253 (1871), n° 5.

Sur les éthers isodicyaniques, intermédiaires entre les éthers cyaniques et cyanuriques, par M. A.-W. HOFMANN (1).

L'auteur avait observé dès longtemps que le cyanate de phényle liquide se transforme en une masse cristalline sous l'influence d'une goutte de triéthylphosphine, et il avait envisagé ce produit solide comme du cyanurate de phényle. Un examen plus attentif de ce produit a conduit à ce résultat inattendu, qu'il n'est identique ni avec le cyanurate dérivé de la triphénylmélatmine, ni avec l'isocyanurate résultant de l'action du chlorure de cyanogène sur le phénol.

La comparaison des points de fusion fait déjà ressortir cette différence.

Le cyanurate de phényle fond à	260°
L'isocyanurate —	224°
Produit dérivé du cyanate —	175°

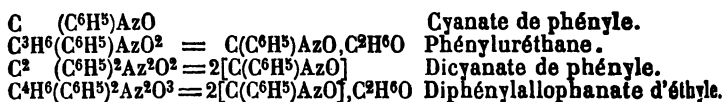
Dans une communication antérieure, l'auteur avait émis la supposition que ce produit constitue le dicyanate de phényle, intermédiaire entre le cyanate et le cyanurate, mais il n'avait pas pu apporter de preuves à l'appui.

La distillation décomposant ce produit, en régénérant le cyanate liquide, il n'était pas possible d'en prendre la densité de vapeur et d'arriver ainsi à la connaissance de son poids moléculaire. Le cyanate ainsi régénéré se transforme de nouveau après quelques heures dans le produit solide, ce que l'auteur attribuait à la présence de cristaux entraînés par la distillation; cependant le produit solide introduit dans du cyanate de phényle pur n'en entraîne pas la polymérisation, même après plusieurs semaines.

Diphénylallophanate d'éthyle. L'éther est le seul dissolvant qui se prête à la purification du produit de polymérisation du cyanate de phényle, quoiqu'il ne s'y dissolve que difficilement; il s'en sépare à l'état de pureté en belles lamelles irisées. Les autres dissolvants le modifient, notamment l'alcool. Lorsqu'on cherche à dissoudre les cristaux de ce corps dans l'alcool, quel que soit l'excès de ce dernier, une portion notable échappe pendant plusieurs heures à l'action de l'alcool bouillant; soudain la liqueur s'éclaircit. Si on laisse ensuite refroidir, il se dépose de fines aiguilles; celles-ci sont insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'éther, et se distinguent du produit primitif par la forme et par le point de fusion qui s'est abaissé à 98°. L'analyse de ces cristaux a conduit à la formule $C^{16}H^{16}Az^2O^3$, qui représente 2 moléc.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 246 (1871), n° 5.

de cyanate de phényle et 1 mol. d'alcool. On peut donc avec quelque vraisemblance admettre que le produit primitif est un dicyanate capable de fixer 1 mol. d'alcool, ainsi que le fait de son côté le cyanate pour donner une uréthane, et que le produit de l'action de l'alcool représente le *diphénylallophanate d'éthyle*,



Par la distillation, le phénylallophanate se dédouble en alcool et dicyanate de phényle, qui se transforme presque entièrement en cyanate.

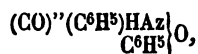
Diphénylallophanate de méthyle. Belles aiguilles peu solubles, obtenues par l'action de l'alcool méthylique sur le dicyanate de phényle. Il fond à 231°, c'est-à-dire 133° plus haut que l'éther éthylique.

Diphénylallophanate d'amylo. Cristaux incolores, inodores, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et dans l'éther. Point de fusion à 53°.

Diphénylallophanate d'amylo sulfuré. Le dicyanate de phényle n'agit pas à 120° sur le mercaptan amylique; mais par une digestion de quelques heures à 160°, il y a dissolution et l'on obtient un liquide visqueux qui se prend peu à peu en une masse cristalline blanche. Recristallisée dans l'alcool ou dans l'éther, cette nouvelle combinaison forme de longues aiguilles flexibles, inodores, fusibles à 70°, insolubles dans l'eau et ayant pour composition



Action du phénol sur le dicyanate de phényle. Pour compléter cette série on a tenté de préparer l'éther phénylique. Les deux corps ne réagissent qu'à 150°, mais non dans le sens présumé. Dans une première expérience, le dicyanate fut traité en solution étherée par un excès de phénol. Après quelques heures il se forma des aiguilles solubles dans l'alcool, insolubles dans l'eau, fusibles dans l'eau bouillante et, à l'état sec, à 122°. C'est du *phénylcarbamate de phényle*



produit par dédoublement du dicyanate et par l'union d'une molécule de phénol à chaque molécule de cyanate dédoublé.



Dans une autre expérience, on chauffa à 150°, en solution étherée, 1 mol. de dicyanate et 1 mol. de phénol; le résultat fut le même: il

se produit du phénylcarbamate de phényle et du cyanate de phényle libre.

Quoique ces expériences fussent suffisantes pour préciser la nature du produit de polymérisation du cyanate de phényle, on en a entrepris une autre série. De même que la molécule d'alcool, en fixant 1 ou 2 molécules d'acide cyanique, fournit de l'uréthane ou de l'éther allophanique, l'ammoniaque fournit de l'urée ou du biuret. Si donc le produit polymérisé est du dicyanate, il doit donner avec l'ammoniaque, ou avec les ammoniaques composées, des biurets substitués. C'est ce qui a lieu en effet.

Diphényle-biuret. Le dicyanate de phényle est immédiatement transformé par l'alcool ammoniacal; le produit formé est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'éther. Il se dépose de sa solution alcoolique bouillante en prismes pyramidés, fusibles à 165° et possédant la composition du diphényle-biuret $C^2(C^6H^5)^2H^2Az^3O^2$.

Triphényle-biuret. Par une digestion prolongée de 1 mol. de dicyanate et de 1 mol. d'aniline au bain-marie, on obtient une belle masse cristalline blanche, donnant dans l'alcool de beaux prismes à faces terminales, fusibles à 147° et ressemblant beaucoup à la diphénylurée qui fond à 235°. La formation de ce composé, qui n'est autre que le triphényle-biuret, est exprimée par l'équation :



Si l'on compare les propriétés de ce corps à celles du composé décrit sous le même nom par M. H. Schiff (1), on trouve que ces composés n'ont de commun que la composition.

Si l'on chauffe à l'ébullition le dicyanate de phényle avec un excès d'aniline, on observe que le triphénylbiuret, d'abord formé, fixe encore 2 moléc. d'aniline et se transforme en diphénylurée :



Sur le biuret et les combinaisons analogues,
par M. A.-W. HOFMANN (2).

L'auteur purifie simplement le biuret, obtenu en chauffant l'urée à 150-160°, par plusieurs cristallisations dans l'eau, puis dans l'ammoniaque faible. Le résidu insoluble dans l'eau est de l'acide cyanurique.

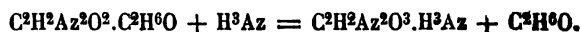
(1) *Bulletin de la Société chimique*, t. XIV, p. 283.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 262 (1871), n° 5.

Le biuret se dissout à 0° dans 80p., 25 d'eau, à 15° dans 65p., et à 106°, point d'ébullition de la solution saturée, dans 2p., 22.

Le biuret n'est en cristaux grenus que lorsqu'il est impur; pur, il cristallise en longues aiguilles. L'auteur insiste sur ce fait parce qu'on avait cru devoir admettre l'existence d'un isobiuret. M. Baeyer avait obtenu un biuret dans la réaction de l'ammoniaque sur la tribromacétylurée, et ce biuret était en belles aiguilles fusibles à 185°, tandis que le biuret ordinaire fond à 177°; il avait donc admis l'existence d'un isomère.

Action de l'ammoniaque sur l'éther allophanique. Dans le travail précédent, on a fait ressortir les liaisons qui existent entre les allophanates et les biurets : l'éther diphénylallophanique dérivant du diphénylbiuret par l'action de l'ammoniaque, l'éther allophanique doit donner le biuret normal. C'est ce qui a lieu en effet :



L'expérience se fait aisément à 100° dans des tubes scellés; le biuret résultant de la réaction cristallise en belles aiguilles blanches, fusibles à 190°. Si le biuret obtenu par la fusion de l'urée présente un aspect différent, cela tient à un mélange d'acide cyanurique, car, convenablement purifié, il cristallise de même; quant au point de fusion, c'est ici un caractère très-incertain, ce point de fusion se confondant à peu près avec le degré de température auquel le biuret se décompose. Le biuret, quel que soit son mode de préparation, cristallise avec une molécule d'eau qu'il perd à 110°.

Action de l'aniline sur l'éther allophanique. Les deux liquides, après une ébullition prolongée, se prennent par le refroidissement en une masse d'aiguilles feutrées qu'on purifie par des lavages à l'acide chlorhydrique faible et par cristallisation dans l'alcool, dans lequel ils sont peu solubles. Ce produit, qui fond à 210°, n'est pas du biuret monophénylique, mais un produit plus phénylé :

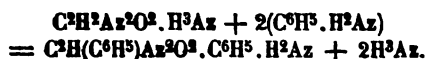


En effet, il se dégage de l'ammoniaque en même temps qu'il distille de l'alcool.

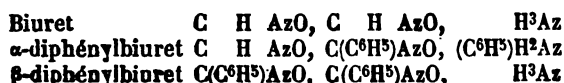
Action de l'éthylamine sur l'éther allophanique. L'action a lieu à 180° avec la solution aqueuse d'éthylamine. Les produits sont de l'uréthane, de l'acide carbonique et de l'ammoniaque; ces derniers résultant évidemment de l'action de l'eau sur la molécule d'acide cyanurique.

Action de l'aniline sur le biuret. Le produit de l'action de l'aniline

sur l'allophanate d'éthyle se forme avec une grande facilité par l'action de l'aniline sur le biuret, vers 190°. Il se dégage de l'ammoniaque et le produit se prend en masse cristalline par le refroidissement.



Cette combinaison diphénylée est isomérique et non identique avec le diphényle-biuret dérivé du dicyanate de phényle (1); la première, que l'auteur nomme *α-diphényle-biuret*, fond à 240° et est peu soluble dans l'alcool; la seconde, qui est le *β-diphényle-biuret*, fond à 165° et se dissout facilement dans l'alcool. Leur constitution peut se représenter par les formules :



Le gaz acide chlorhydrique sec transforme le composé *α* en cyanate de phényle et aniline, en même temps qu'il se forme sans doute la combinaison chlorhydrique de l'acide cyanique. Le composé *β* ne donne dans ce cas que du cyanate de phényle et de l'ammoniaque.

Action de la chaleur sur l'urée, en présence de l'alcool amylique. Dans la préparation du biuret par l'action de la chaleur sur l'urée, une grande partie de celle-ci se transforme en acide cyanurique, tandis qu'une autre reste inaltérée. M. Baeyer a obtenu un rendement plus constant en chauffant l'urée en présence du phénol, ce qui a évidemment pour effet de régulariser l'action de la chaleur. Mais ici encore il se forme de l'acide cyanurique. En opérant en présence d'un liquide bouillant à une température plus basse que le phénol, le résultat serait probablement plus avantageux. C'est pourquoi l'auteur a employé l'alcool amylique. Mais quand on chauffe au réfrigérant ascendant 2 p. de cet alcool avec 1 p. d'urée, il se dégage de l'ammoniaque et le résidu fournit des cristaux qui ne sont ni de l'urée ni du biuret. Ces cristaux sont solubles dans l'eau bouillante et dans l'alcool; leur purification est facile. L'eau bouillante les abandonne par le refroidissement en écailles blanches.

Ce produit distille avec la vapeur d'eau et fond à 162°. Chauffé plus fort, il se dédouble en acide cyanique et alcool amylique. C'est l'*allophanate d'amylo* $2\text{CHAzO} \cdot \text{C}^3\text{H}^{12}\text{O}$, décrit autrefois par Schlieper.

Ses eaux mères fournissent encore, outre de l'urée, d'autres cris-

(1) Voyez l'article précédent, p. 197.

taux, fusibles à 60°, qui sont l'*amyluréthane* $\text{CHAzO}, \text{C}^5\text{H}^{12}\text{O}$ de Medlock. On peut admettre que celle-ci est le premier produit de la réaction et que l'allophanate d'amyle ne se forme qu'ensuite, une seconde molécule d'urée se décomposant en ammoniacque qui se dégage et en acide cyanurique qui s'ajoute à l'uréthane. Mais c'est aussi l'inverse qui peut se produire. En effet, si l'on chauffe 1 molécule d'allophanate d'amyle avec 1 molécule d'alcool amylique, on obtient de l'amyluréthane.

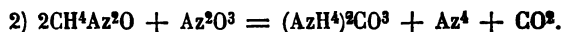
Avec l'alcool éthylique, ces réactions ont lieu plus difficilement, à cause de la température plus basse à laquelle on opère, mais elle se produit également.

Sur la réaction entre l'urée et l'acide azoteux en solution aqueuse, par M. A. CLAUS (1).

Dans la plupart des Traités de chimie cette réaction est représentée par l'équation



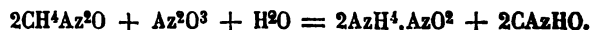
tandis que MM. Liebig et Wöhler la représentent par



A première vue, la différence entre ces deux équations ne paraît due qu'à la proportion d'acide azoteux employée; mais elle tient aussi aux conditions de l'expérience. Si l'on ajoute à froid 1 molécule d'acide azoteux à une solution de 2 moléc. d'urée, et qu'on chauffe ensuite, la réaction a lieu suivant l'équation (2). Si, au contraire, l'acide azoteux est ajouté peu à peu à la solution d'urée préalablement chauffée, en observant les mêmes proportions, la moitié environ de l'urée se retrouve inaltérée, tandis que la quantité d'acide carbonique et d'azote est la même,



seulement une partie de l'urée se retrouve toujours sous la forme de carbonate d'ammoniacque. Ces faits, en apparence contradictoires, s'expliquent par la transformation préalable, observée par MM. Liebig et Wöhler, de l'urée en acide cyanurique et azotate d'ammoniacque sous l'influence de l'acide azoteux à froid,



Sous l'action de la chaleur, l'azotite d'ammoniacque donne de l'azote

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 140 (1871), n° 3.

et de l'eau, et cette dernière, en réagissant sur l'acide cyanurique, donne de l'acide carbonique et du carbonate d'ammoniaque. Si l'acide azoteux est ajouté à l'urée préalablement chauffée, une partie de l'urée subit immédiatement la décomposition finale, tandis qu'une autre partie fournit du carbonate d'ammoniaque qui, sous l'influence de l'acide azoteux, est attaqué avant l'urée non altérée; c'est pourquoi, avec les proportions indiquées, il reste toujours de l'urée non décomposée.

Il est clair qu'avec un excès d'acide azoteux on produit toujours la décomposition totale de l'urée, et si la quantité d'acide carbonique produite est toujours proportionnelle à la quantité d'urée, il n'en est de même pour l'azote que si l'acide azoteux est exempt d'acide azotique ou d'un acide énergique quelconque. Dans ce dernier cas, en effet, une partie du carbonate d'ammoniaque donnera de l'azotate et la proportion d'azote sera diminuée d'autant.

Décomposition des urées sulfurées par l'acide azoteux,
par M. A. CLAUS (1).

Si les urées dites sulfurées se comportent comme l'urée elle-même, elles doivent donner, sous l'influence de l'acide azoteux, de l'oxysulfure de carbone (ou un mélange de sulfure de carbone et d'acide carbonique).

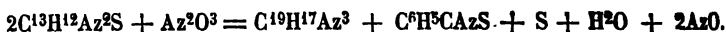


L'auteur a d'abord opéré sur la diphénylsulfurée en dirigeant un courant d'acide azoteux dans sa solution alcoolique, ou en la traitant par une solution d'acide azoteux dans l'alcool absolu. Cette solution agit, comme on s'en est assuré directement, de la même manière que l'acide azoteux lui-même, en présence de l'alcool; elle présente en outre l'avantage de permettre d'opérer sur des quantités connues d'acide.

Les cristaux de diphénylsulfurée sont immédiatement décomposés par cette solution; ils se colorent en jaune et dégagent un gaz qui est principalement formé de bioxyde d'azote, mais qui renferme aussi des traces d'acide carbonique et d'oxysulfure de carbone; l'auteur n'a pas encore pu s'assurer si ces gaz renferment de l'azote libre. La solution, d'abord trouble et d'un jaune brun, s'éclaircit bientôt et il se dépose du soufre libre dont la quantité est exactement la moitié de celle contenue dans l'urée employée. Quant à la solution alcoolique, elle

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. iv, p. 143 (1871), n° 3.

renferme de l'essence de moutarde phénylique et de la triphénylguanidine. La réaction peut s'exprimer par l'équation



Cette action est donc analogue à celle des halogènes. Si l'on favorise la réaction en chauffant, il se forme des produits secondaires bruns paraissant renfermer des nitrophénols. Ces produits doivent résulter de la triphénylguanidine, car l'essence de moutarde phénylique se retrouve parmi les produits dans la même proportion.

La *sulfurée* est attaquée immédiatement par la solution alcoolique d'acide azoteux, mais il n'y a pas de soufre mis en liberté, il se dégage du bioxyde d'azote accompagné d'un autre produit gazeux. En même temps il se forme une masse gélatineuse, ressemblant à l'albumine coagulée, mais qui est bientôt remplacée par une poudre incolore, dont l'apparition accompagne la cessation du dégagement gazeux; l'action d'une nouvelle quantité de réactif transforme ce dernier produit en un corps jaune, qui paraît être un mélange de plusieurs produits. Le *sulfocyanate d'ammonium* se comporte comme son isomère, la sulfurée.

Un fait digne de remarque c'est que l'urée ordinaire n'est pas attaquée par la solution alcoolique d'acide azoteux.

Sur les urées sulfurées, par M. And. ABBUNI (1).

Jusqu'à présent on ne connaît que deux urées sulfurées renfermant en même temps un radical d'acide. On sait avec quelle facilité les essences de moutarde fixent de l'ammoniaque pour donner des urées sulfurées. En faisant agir l'acide amidobenzoïque sur l'essence de moutarde phénylique, on a obtenu une urée sulfurée renfermant à la fois le phényle et l'oxy-benzoyle. On obtient également des urées sulfurées par l'action de CS_2 sur les ammoniaques composées. On doit en obtenir aussi, par la transformation, des sulfocyanates de monamines à radicaux d'acides. L'auteur a cherché en conséquence à préparer d'abord le sulfocyanate d'acide amidobenzoïque. On sait en effet que M. Menschutkin a pu transformer le cyanate amidobenzoïque en une urée oxygénée, l'*acide oxybenzuramique*.

Du sulfocyanate de potassium en cristaux fut ajouté à une quantité équivalente de sulfate amidobenzoïque chauffé au bain-marie avec une quantité d'eau insuffisante pour le dissoudre. La dissolution s'opère

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 406 (1871), n° 7.

immédiatement, par suite de la formation de sulfocyanate amidobenzolique très-soluble. On évapore alors à sec et on reprend le résidu par de l'alcool. Lorsqu'on évapore de nouveau la solution alcoolique, le résidu obtenu ne se redissout plus que difficilement dans l'alcool; il est aussi devenu moins soluble dans l'eau froide, mais cristallise facilement dans l'eau bouillante. La transformation du sulfocyanate s'est opérée dans cette seconde évaporation. Après plusieurs cristallisations dans l'eau, le produit est pur et forme des cristaux durs, d'un blanc jaunâtre; la réaction avec le chlorure ferrique montre que ce produit ne renferme plus de sulfocyanate. L'analyse conduit à la formule présumée, $C^8H^8Az^2O^2S$, qui est celle de la *monoxybenzoyl-sulfurée*



Cette nouvelle urée est presque insoluble dans l'eau froide, dans l'alcool et dans l'éther; l'eau bouillante la dissout assez facilement. Sa solution aqueuse chaude donne des précipités blancs avec les sels de baryum, de calcium, d'argent et de plomb; elle produit avec le chlorure ferrique un précipité brun-rouge.

Chauffé seul, ce corps se dédouble en dégageant de l'hydrogène sulfuré et en produisant sans doute l'oxybenzoylurée $C^8H^8Az^2O^2$ de M. Menschutkin.

Les sels d'argent et de plomb, en présence des alcalis, donnent avec cette sulfurée un précipité de sulfure métallique. Les oxydes d'argent et de mercure produisent directement la même réaction.

Sur une base homologue de la cyanéthine,
par M. AL. G. BAYER (1).

L'auteur s'est borné dans une première note (2) à décrire cette base libre, la *cyanéthine* dérivée de l'acétonitrile; il décrit maintenant quelques-unes de ses combinaisons.

Chlorocyanéthine $C^6H^3ClAz^3$. Ce composé se forme par l'action du chlore sur la cyanéthine, en solution aqueuse, et cristallise en longues aiguilles quadrangulaires renfermant 3 molécules d'eau qu'elles perdent aisément en devenant opaques. Ces cristaux se séparent lorsqu'on ajoute de la potasse à la solution dans laquelle on fait passer du chlore; en même temps il se dégage de l'ammoniaque.

Ce composé est soluble dans l'alcool, dans l'éther et dans l'eau bouil-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 176 (1871), n° 4.

(2) *Bulletin de la Société chimique*, t. X, p. 413.

lante, l'eau froide n'en dissout que fort peu. Il fond à 165° et émet des vapeurs dont l'odeur est caractéristique et désagréable. Il se sublime sans altération, même en présence du carbonate de soude. En général le chlore y est très-énergiquement retenu et l'auteur n'a pu l'enlever ni par l'action de la potasse ou de l'oxyde d'argent, ni par celle de l'iodure de potassium, etc.

L'action de l'amalgame de sodium régénère la cyanméthine libre.

Le *chlorhydrate* et le *sulfate* de la base chlorée cristallisent bien; le premier en prismes rectangulaires obliques renfermant H^2O qu'ils perdent à 100°. Le *chloroplatinate* $C^6H^8ClAz^3.HCl.PtCl^3$ cristallise dans l'eau bouillante en pyramides orangées peu solubles dans l'alcool éthéré.

Lorsqu'on cherche à préparer la dichlorocyanméthine, on décompose complètement la base et l'on ne trouve parmi les produits que de l'acide chlorhydrique, de l'acide acétique, de l'acide chloracétique et de l'ammoniaque.

Bromocyanméthine. Ce dérivé, dont les propriétés correspondent à celles de la base chlorée, s'obtient en ajoutant une solution alcoolique de brome à la cyanméthine en solution aqueuse. On sature par la potasse et l'on fait cristalliser dans l'eau bouillante les aiguilles qui se sont séparées. Cette base bromée cristallise avec $3H^2O$ qu'elle perd facilement. Elle fond à 141-142°.

Periodures. Lorsqu'on ajoute peu à peu de la teinture d'iode à la solution aqueuse de cyanméthine, en agitant convenablement et en évitant une élévation de température, il se sépare de petits cristaux d'un rouge foncé, qu'on lave à l'eau et qu'on sèche dans le vide, après expression.

Ces cristaux, qui perdent facilement de l'iode, constituent le *biiodure de cyanméthine* $C^6H^9Az^3I^2$; ce sont de petits prismes quadrangulaires, rouges par réflexion et jaunes par transparence. Ils sont insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et dans l'éther qui leur enlèvent une partie de l'iode. L'eau bouillante les dédouble en iode et cyanméthine libres.

Lorsqu'on dissout ces cristaux dans la soude et qu'on sature ensuite avec précaution par de l'acide chlorhydrique, on obtient l'*iodhydrate de biiodure*, qui se forme aussi par l'addition de teinture d'iode à l'iodhydrate de cyanméthine. Ce sont des cristaux violets, décomposables par l'eau, $C^6H^9Az^3HI^3$. Ils sont solubles dans la soude et précipitables sans altération par l'acide chlorhydrique. L'eau bouillante dédouble ce corps en iode libre et iodhydrate de cyanméthine.

Cet iodhydrate de biiodure, traité par un excès de teinture d'iode, fournit des prismes d'un bleu foncé, renfermant probablement



et très-altérables. Il paraît aussi exister un *tétraiodure*.

L'auteur a aussi obtenu le biiodure de chlorocyanméthine.

Sur la guanidine, par M. A. BANNOW (1).

M. Erlenmeyer a obtenu la guanidine par l'action prolongée de l'ammoniaque alcoolique sur le chlorure de cyanogène, réaction qui donne d'abord de la cyanamide. Comme l'iodure de cyanogène diffère notablement du chlorure, il était intéressant de le soumettre à la même réaction. Dans le fait, il donna naissance immédiatement à de l'iodhydrate de guanidine, sans fournir d'abord de cyanamide. Cela tient sans doute à la solubilité de l'iodure d'ammonium produit au premier moment et qui ne se trouve pas ainsi soustrait à la réaction, comme cela a lieu pour le chlorure d'ammonium.

Si l'on scelle dans un tube de l'iodure de cyanogène avec de l'alcool ammoniacal (à 10 %) et qu'on chauffe au bain-marie pendant trois heures, tout l'iodure de cyanogène disparaît et la solution renferme de l'iodhydrate de guanidine pur. La facilité avec laquelle on obtient l'iodure de cyanogène permet donc de préparer rapidement la guanidine.

Solidification du chloroforme et de l'iodure d'éthyle sous l'influence d'un courant d'air humide,

par MM. F. SAJEHELYI et M. BALLO (2).

Lorsqu'on fait arriver un courant d'air humide sur du chloroforme placé dans une petite capsule plate, on remarque la formation d'une masse neigeuse, comme cela a lieu pour le sulfure de carbone (3); le thermomètre s'abaisse à -13° .

Lorsqu'on laisse fondre cette neige dans un petit tube, on remarque qu'il se forme deux couches : l'une est de l'eau, l'autre du chloroforme. L'iodure d'éthyle se comporte de même, et sa température s'abaisse à -9° .

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. iv, p. 161 (1871), n° 3.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. iv, p. 160 (1871), n° 3.

(3) Cette solidification du sulfure de carbone a donné lieu à une polémique entre M. Wartha et M. Ballo (*Deutsche chemische Gesellschaft*, t. iv, p. 180, 184). Le premier ne croit pas qu'elle soit due à la formation d'un hydrate, tandis que M. Ballo appuie cette opinion d'arguments qui ne peuvent laisser aucun doute.
(Rédaction.)

Solubilité des oxalates alcalins, par M. W.-R. NICHOLS (1).

Les résultats obtenus par l'auteur sont consignés dans le tableau suivant :

	TEMPÉRA- TURE.	100 p. SOLUTION concen- trée ren- ferment	100 p. D'EAU dissolvent	QUANTITÉ D'EAU nécessaire pour 1 p. de sol.
$C^2H^2O^4 + 2H^2O$	14.5	8.75	9.56	10.46
$C^2O^4Na^2$	13°	3.06	3.16	31.60
$C^2O^4HNa + H^2O$	10	1.45	1.48	67.57
$C^2O^4K^2 + H^2O$	16	24.81	32.99	3.03
$C^2O^4HK + \frac{1}{2}H^2O$	8	3.68	3.82	26.21
$C^2O^4HK + C^2H^2O^4 + 2H^2O$	13	1.78	1.81	55.25
$C^2O^4(AzH^4)^2 + H^2O$	15	4.05	4.22	23.69
$C^2O^4H(AzH^4) + \frac{1}{2}H^2O$	11.5	5.80	6.26	15.97
$C^2O^4H(AzH^4) + C^2H^2O^4 + 2H^2O$.	7.75	2.46	2.52	39.68

Transformation de l'acide formique en alcool méthylique,
par **H.M. A. LIEBEN** et **ROSSI** (2).

Du formiate de chaux, séché à 100°, fut soumis à la distillation sèche, par portions de 10 grammes. Le produit, recueilli dans un mélange réfrigérant, était formé d'une partie aqueuse et d'une couche brunâtre, à odeur aldéhydique et empyreumatique, réduisant le nitrate d'argent ammoniacal, et formé sans doute en grande partie d'aldéhyde formique. Ce produit fut dissous dans 20 parties d'eau environ, puis traité par l'amalgame de sodium, dans un vase entouré de glace; il perdit ainsi la faculté de réduire le nitrate d'argent. Le liquide d'où ce premier produit avait été séparé, fournit par distillation sur le carbonate de potasse de l'alcool méthylique, bouillant à 66-67°, dont l'identité fut constatée par la transformation en iodure et en oxalate de méthyle. 250 grammes de formiate de chaux ont fourni ainsi 3 à 4 grammes d'alcool méthylique.

(1) *Wittstein's Vierteljahresschrift*, t. XIX, p. 559.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLVIII, p. 107. Avril 1871.

Sur un bon mode de préparation du formiate triéthylique,
par M. E. STAPFF (1).

L'auteur emploie, pour cette préparation, de l'éthylate de sodium entièrement exempt d'alcool, et il a obtenu ainsi un rendement en produit bouillant de 146 à 148°, s'élevant aux 43 centièmes du chloroforme employé.

On chauffe de l'éthylate de sodium au bain d'huile, à 180°, dans une cornue en communication avec un réfrigérant ascendant, jusqu'à expulsion de tout l'alcool; puis on l'arrose d'éther anhydre, et on laisse tomber peu à peu, par un tube à entonnoir, la quantité voulue de chloroforme. Cela fait, on chauffe doucement la cornue au bain-marie, en agitant, de temps en temps, jusqu'à ce que tout l'éthylate de sodium soit remplacé par du chlorure de sodium. Après le refroidissement, on ajoute de l'eau au produit, on sépare la couche étherée qu'on sèche et qu'on rectifie.

La raison pour laquelle le rendement est ainsi augmenté tient évidemment à ce que, avec l'éthylate à excès d'alcool, ce dernier en dissout une partie. Or M. Basset a fait voir qu'une solution alcoolique d'éthylate de sodium décompose le formiate triéthylique en formiate de sodium, oxyde de carbone, alcool et éther. En employant l'éthylate privé d'alcool, cette cause de décomposition se trouve écartée.

Sur l'acétate d'éthyle tribasique, par M. A. GEUTHER (2).

Lorsqu'on chauffe en tubes scellés, à 100-120°, pendant environ 12 heures, de l'éthylate de sodium, exempt d'alcool, avec son volume au moins d'éther et une quantité calculée de chlorure d'éthyle bichloré bouillant à 72-75°, il se transforme entièrement en chlorure de sodium, et lorsqu'on ouvre les tubes il s'en dégage un gaz brûlant avec une flamme verte. Le contenu des tubes, traité par l'eau, fournit une couche étherée qui, desséchée sur du chlorure de calcium et privée d'éther par la distillation au bain-marie, laisse un résidu d'où l'on peut extraire par distillation deux produits, l'un chloré et bouillant à 122°, l'autre exempt de chlore et bouillant à 142°.

Monochloréthoxy-éthylène $C^2H^2Cl(OC^2H^5)$. C'est le produit bouillant,

(1) *Jenaische Zeitschrift*, t. VI, p. 325. — *Zeitschrift für Chemie*, t. VII, p. 185 (1871), n° 6.

(2) *Jenaische Zeitschrift*, t. VI, p. 221 (1871). — *Zeitschrift für Chemie*, t. VII, p. 128 (1871), n° 4.

après purification, de 122 à 123°. C'est un liquide incolore, insoluble dans l'eau, d'une odeur agréable. Densité à 22° = 1,02.

Acétate triéthylique $\text{CH}_3.\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$. C'est le second produit, constituant un liquide incolore, d'une odeur éthérée agréable, différente de celle de l'éther acétique ordinaire. Densité à 22° = 0,94. L'eau à 120-130° le dédouble en alcool et acide acétique.

Indépendamment de ces produits, il se forme encore de l'éther acétique et de l'acétate de soude.

Sur quelques aminamides de la série grasse,
par M. Ed. LINNEMANN (1).

Les formiates des ammoniaques composées fournissent, par l'évaporation au bain-marie et par la distillation, de l'eau et la formiamide correspondante, qu'on peut séparer sans altération et dessécher, par l'addition de carbonate de potasse à la solution aqueuse ou alcoolique.

L'auteur confirme les données des autres chimistes sur la *méthyl-* et l'*éthylformiamide*; la première bout à 190° (180-181° d'après M. Gautier), la seconde à 196-197° (200° environ d'après M. Gautier; 199° d'après M. Wurtz). L'acide sulfurique concentré transforme la méthylformiamide en sulfate de méthylamine et oxyde de carbone. L'éthylformiamide se décompose, par une ébullition prolongée, en oxyde de carbone, éthylamine, carbonate d'éthylamine.

La *diéthylformiamide* $\text{CHO}.\text{(C}_2\text{H}_5)_2\text{Az}$ est un liquide épais, ne se concrétant pas à — 20° et bouillant à 175-178°. Densité à 19° = 0,908. Les acides étendus la dédoublent en diéthylamine et acide formique. Chauffée avec du chlorure de zinc, elle donne de l'oxyde de carbone, des hydrocarbures et de l'ammoniaque.

Le formiate de triéthylamine donne par le chlorure de zinc de l'éthylène, de l'eau et de la diéthylamine.

La diacétamide, chauffée avec du chlorure de zinc, fournit de l'acétonitrile et de l'acide acétique.

Sur quelques hydrocarbures de la série du gaz des marais,
par M. C. SCHORLEMMER (2).

L'auteur a obtenu et étudié les hydrocarbures ci-dessous, qui sont tous normaux, c'est-à-dire que les atomes de carbone y forment une chaîne unique.

(1) *Sitzungsberichte der Akademie zu Wien*, t. LX (1869). — *Zeitschrift für Chemie*, t. VII, p. 127 (1871), n° 4.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 395 (1871), n° 7.

Voici leurs points d'ébullition :

	Du pétrole.	Des acides $C_nH_{2n}-30^\circ$.	Soi-disant Rad.-alcool.	De la mannite.	Du méthyl- hexylcarbinol.
C^3H^{12}	37-39°	—	—	—	—
C^6H^{14}	69-70°	69°5	Dipropyle	69-71°	71°5
C^7H^{16}	98-99°	100°5	—	—	—
C^8H^{18}	123-124°	124°	Dibutyle	123-125°	124°

La constitution indiquée pour ces hydrocarbures ressort en partie de leurs modes de formation. Le dipropyle a été préparé par l'iodure de propyle normal, et le dibutyle par l'iodure de butyle normal. Pour les autres, elle a été démontrée par leur transformation en alcool correspondant et par leurs produits d'oxydation. Ainsi l'hydrure d'hexyle du pétrole et celui de la mannite ont été transformés en alcool secondaire, le méthylbutylcarbinol donnant, par oxydation, de l'acide acétique et de l'acide butyrique *normal*.

Dans un travail antérieur l'auteur n'avait pas envisagé comme normal l'hydrocarbure dérivé du méthylhexylcarbinol. Mais cet hydrocarbure est en réalité identique avec le dibutyle et avec celui que M. Zincke a obtenu par l'alcool octylique primaire. M. Zincke a aussi obtenu le dioctyle, qui, par conséquent, appartient à la même série. Il en est probablement de même du dihexyle obtenu par MM. Brazier et Gosleth par l'électrolyse de l'acide cœnanthylique. On connaît donc dans cette série les hydrocarbures suivants :

	Point d'ébullition		Différences.
	Observé.	Calculé.	
C^2H^4			
C^3H^6			
C^4H^8			
C^5H^{10}	4°	4°	37°
C^6H^{12}	38	38	33° = 37° - 4
C^7H^{14}	70	71	29° = 33° - 4
C^8H^{16}	99	100	25° = 29° - 4
C^9H^{18}	124	125	19°
$C^{12}H^{26}$	202	201	4° X 19°
$C^{16}H^{34}$	278	278	4° X 19°

Les différences entre les points d'ébullition diminuent, comme on voit, de 4° à mesure qu'on s'élève dans la série, jusqu'à ce que l'on arrive à la différence constante 19°.

Sur la formation et la décomposition de quelques acides chlorés,
par M. J.-Y. BUCHANAN (1).

L'acide monochloracétique ou l'acide chloropropionique, chauffé

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 340 (1871), n° 6.

avec l'eau, se décompose peu à peu, et cela d'autant plus vite qu'il y a plus d'eau et que la température est plus élevée. Inversement, si l'on traite l'acide glycolique ou l'acide lactique par de l'acide chlorhydrique, il y a formation de l'acide chloré correspondant.

L'auteur a étudié l'action d'une grande quantité d'eau à 100° sur l'acide monochloracétique; l'acide employé avait pour composition



il en chauffait pour chaque expérience 10^{cc} dans un tube scellé, et la quantité d'acide décomposée était déterminée par une liqueur titrée de soude.

Voici quelques-uns des résultats obtenus par l'auteur :

Temps de l'expérience.	Acide décomposé.
2 heures.	6.0 0/0
6 —	14.5
14 —	28.0
18 —	35.0
24 —	42.5
30 —	51.5
37 —	56.0
48 —	66.0
72 —	76.5
120 —	87.5
192 —	93.0
332 —	97.0
430 —	97.5

L'auteur a représenté la marche de cette décomposition par une courbe.

Sur la chloracétamide et l'iodacétamide,

par MM. N. MENSCHUTKIN et M. JERMOLAJEW (1).

Monochloracétamide $\text{C}^2\text{H}^3\text{ClO} \cdot \text{AzH}^3$ (2). Les auteurs la préparent en mélangeant avec précaution 1 vol. d'éther monochloracétique pur avec 2 1/2 vol. d'ammoniaque concentrée. Après vingt-quatre heures la couche étherée s'est transformée en une masse cristalline qu'on purifie par cristallisation dans une très-petite quantité d'eau. Ce sont des cristaux prismatiques solubles dans l'eau et dans l'alcool, fusibles à 119°5 et se concrétant à 116°; sublimables en grosses aiguilles. Les alcalis en dégagent facilement de l'ammoniaque.

(1) *Zeitschrift für Chemie*, t. VII, p. 5 (1871), n° 1.

(2) La monochloracétamide et l'éther monochloracétique ont été décrits en 1857 par M. Willm et obtenues à l'aide de chlorure d'acétyle chloré. (*Annales de Chimie et de Physique*, t. XLIX, p. 97, (Réf.)

L'éther monochloracétique s'obtient le plus facilement en faisant bouillir une solution d'acide chloracétique dans l'alcool, saturée d'acide chlorhydrique; par l'addition d'eau tout l'éther se sépare; il bout à 142-147° (à 143°5, d'après M. Willm).

On obtient une *combinaison mercurique* de l'amide $2(C^2H^2ClOHAz).Hg$ en agitant sa solution aqueuse avec de l'oxyde de mercure précipité, ajoutant de l'eau et faisant bouillir. Par le refroidissement, on obtient de fines aiguilles presque insolubles dans l'eau froide; leur solution n'est pas précipitée par l'hydrogène sulfuré. Chauffée à 140°, cette combinaison fournit des gouttelettes huileuses; à 170° elle se décompose violemment en donnant un sublimé de chloracétamide.

L'*iodacétamide* s'obtient en traitant la solution alcoolique de la chloracétamide par de l'iodure de potassium solide, agitant de temps en temps et évaporant après vingt-quatre heures. Elle cristallise dans l'eau en prismes incolores et transparents.

Sur l'action des sels sur l'alcool, par M. C. KRAUT (1).

L'auteur a fait autrefois la remarque que l'alcool réagit sur l'acétate de zinc en produisant de l'acétate d'éthyle et de l'hydrate de zinc. Il a déterminé les conditions de température, de pression et de masses auxquelles est soumise cette décomposition, ainsi que quelques autres analogues.

Expériences avec l'acétate de zinc. Ce sel fut desséché pendant 2 ans sur l'acide sulfurique; il était entièrement soluble dans l'eau, ce qui n'a pas lieu avec le sel séché par la chaleur; l'alcool employé était absolu.

A la température ordinaire, dans l'espace de 7 mois 1/2, au contact de 1 équiv. d'acétate de zinc et de 25 équiv. d'alcool, il n'y eut que 8 % d'acétate de décomposé. A 100°, après 10 heures, avec 10 équiv. d'alcool réagissant sur 1 équiv. d'acétate de zinc, on sépara 64,75 % de zinc à l'état d'hydrate; cette proportion fut de 97,1 % à 200-220°.

A la température de 100°, par la réaction de 10 équiv. d'alcool sur 1 équiv. d'acétate, les quantités de zinc précipitées sont : après

5	10	15	30	50 heures.
52,2	64,75	77,4	90,2	93,5 % de zinc.

Enfin, avec 1 équivalent d'acétate de zinc, réagissant pendant 10 heures à 100° sur

1	2	5	10	20 équiv. d'alcool
il se sépara 18	26,6	49,5	64,75	74,3 % de zinc.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLVII, p. 333. Mars 1871.

Le *valérate de zinc*, entièrement soluble après dessiccation sur l'acide sulfurique, fut traité à 100° par 10 équivalents d'alcool. La quantité de zinc séparée à l'état d'hydrate après

	10	20	30	50 heures
fut de	37,8	62,4	71,8	79,6.

Du *formiate de zinc*, renfermant son eau de cristallisation, fut chauffé à 100° avec 10 équiv. d'alcool : il se sépara 16 % de zinc. A 200°, cette proportion atteignit 91,6 %, mais il se dégagait en même temps des gaz formés d'hydrogène et d'acide carbonique, dans le rapport pondéral de 1 à 21,8, ce qui indique que l'acide formique s'était dédoublé en hydrogène et acide carbonique. L'acide formique aqueux seul n'est pas décomposé à 200°.

L'*acétate d'ammoniaque* chauffé à 100° pendant 7 heures avec de l'alcool fournit de l'acétate d'éthyle. Dans les mêmes conditions, l'*acétate de sodium* ne produit pas de réaction. Avec l'*acétate de magnésium* et 10 équiv. d'alcool, à 200-220° pendant 15 heures, il y eut 25,4 % de magnésie de séparée; l'action est peu prononcée à 100°. Avec l'*acétate de mercure* à 130°, il n'y a que peu d'action; mais à 200-220° pendant 15 heures, il se sépare beaucoup de mercure, et il se forme de l'aldéhyde, de l'acétate d'éthyle et de l'acide acétique libre.

Après 28 heures de chauffe à 100° de 2 grammes d'*acétate d'argent*, avec 20 centigr. d'alcool, il s'était formé 5 % d'acétate d'éthyle, en même temps que de l'aldéhyde et de l'argent métallique.

L'*éther lactique* et l'*acétate de zinc* ne réagissent pas l'un sur l'autre à 100°; à 160° il s'était formé de l'acétate d'éthyle et du lactate de zinc.

Sur les produits de substitution chlorés de l'éther,
par M. Ose. JACOBSEN (1).

Le premier produit de l'action du chlore sur l'éther est l'*éther monochloré* identique avec la combinaison obtenue par MM. Wurtz et Frapolli par l'action de HCl sur une solution alcoolique d'aldéhyde. Ce dérivé bout à 97-98°; l'éthylate de sodium le transforme en acétal et l'acide sulfurique le décompose en acide sulfovinique, acide chlorhydrique et aldéhyde.

Il doit donc renfermer $\text{CH}^3\text{CHCl.O.C}^2\text{H}^5$. Par l'action de l'eau, on obtient un produit bouillant au-dessous de 50°, qu'on peut regarder

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 215 (1871), n° 5.

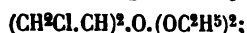
comme de l'alcoolate d'aldéhyde $\text{CH}^3.\text{CH} \begin{smallmatrix} \text{OC}^2\text{H}^5 \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$ analogue à l'alcoo-

late de chloral. En même temps, il se forme des produits de condensation dont le premier bout entre 80 et 84°.

L'éther bichloré renferme, d'après M. Lieben, les 2 atomes de chlore dans le même groupe éthylique. L'acide sulfurique le décompose complètement en acide sulfovinique, acide chlorhydrique et éther monochloré. Comme, de plus, l'éthylate de sodium le transforme en éther monochloré, il doit avoir pour formule $\text{CH}^2\text{Cl}.\text{CHCl}.\text{OC}^2\text{H}^5$.

L'action de l'eau sur l'éther bichloré produit l'alcoolate d'aldéhyde monochlorée, bouillant à 95-96° : $\text{CH}^2\text{Cl}.\text{CH} \begin{smallmatrix} \text{OC}^2\text{H}^5 \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$. Ici encore il se

forme des produits de condensation dont le premier, distillable sans décomposition, bout vers 165° et a pour composition



il correspond à l'hydrate de monochloraldéhyde de M. Glinsky



Il n'est pas possible d'isoler un éther trichloré parmi les produits de l'action du chlore sur l'éther; mais on peut constater sa présence. Lorsqu'on traite par l'éthylate de sodium les portions de l'éther bichloré bouillant au-delà de 155°, on obtient un mélange d'acétals chlorés duquel on isole aisément l'acétal bichloré: le produit passant de 180 à 187° renferme 37.2 % de chlore, tandis que l'acétal bichloré en exige 38,0 %. En outre, on peut obtenir de l'aldéhyde bichlorée par l'action de l'acide sulfurique. Ainsi la formation d'un éther trichloré, avec la formule $\text{CHCl}^3.\text{CHCl}.\text{O}.\text{C}^2\text{H}^5$, n'est pas douteuse.

Il doit également se produire un éther tétrachloré (1)



donnant du chloral par l'action de l'acide sulfurique; il a été obtenu par M. Malaguti, qui a constaté également la présence du chloral dans ses produits de décomposition, tout en pensant qu'il résultait directement de l'action du chlore sur l'éther.

Mais le dernier produit de cette action est l'éther pentachloré. Celui-ci forme un liquide incolore, épais, de 1,645 de densité. Ses réactions montrent que les 5 atomes de chlore y sont contenus dans le même groupe éthylique : $\text{CCl}^3.\text{CCl}^3.\text{O}.\text{C}^2\text{H}^5$. L'action du chlore sur le second

(1) La combinaison obtenue par l'action de PCl^5 sur l'alcoolate de chloral paraît être identique avec cet éther tétrachloré.

groupe éthylique ne se produit que sous l'influence des rayons solaires. Les chiffres inscrits sous la formule $\text{CH}^3.\text{CH}^2.\text{O}.\text{CH}^2.\text{CH}^3$ indiquent l'ordre

$\begin{matrix} 2.3.4 & 1.5 \end{matrix}$

dans lequel se fait successivement la substitution du chlore.

Sur le bromal et sur les produits secondaires de sa fabrication,
par **M. L. SCHAEFFER** (1).

L'auteur a soumis à une nouvelle étude ces produits déjà étudiés par M. Loewig. Le bromal, préparé sur une vaste échelle, était obtenu par le procédé de Loewig légèrement modifié. On amenait le brome en vapeur dans une quantité relativement faible d'alcool : la production du bromal en est accélérée en même temps que celle des dérivés bromés du bromure d'éthyle est diminuée.

Le produit de la réaction est d'abord distillé avec la vapeur d'eau, puis au bain de sable. Ce qui passe d'abord est du bromure d'éthyle, de l'acide bromhydrique, avec un peu de brome, et de petites quantités d'éther acétique. Ce qui passe au-dessus de 100° se partage en trois portions : de 100 à 130°, principalement de l'acide bromhydrique aqueux ; de 165 à 180°, du bromal et un produit huileux, insoluble dans l'eau ; au-delà de 180°, une petite quantité de produit se décomposant en partie par l'ébullition.

Le bromal fut séparé de la portion bouillant à 165-180° et transformé en hydrate qui fut purifié par cristallisation dans l'eau.

L'auteur confirme presque tous les faits signalés par Loewig relativement au bromal. Ce produit bout sans décomposition à 172-173° et ne se solidifie pas à - 20°. Son hydrate fond à 53°,5 et se dédouble par la distillation en eau et bromal.

Le bromal s'échauffe par son mélange avec l'alcool absolu et donne l'alcoolate de bromal, $\text{C}^2\text{Br}^3\text{OH} + \text{C}^2\text{H}^6\text{O}$, qui cristallise en grosses aiguilles fusibles à 44° ; il irrite fortement les muqueuses et son odeur est forte et pénétrante. Il se dédouble par la distillation.

Le bromal forme avec le bisulfite de sodium une combinaison cristallisable dans l'eau en lamelles incolores et transparentes.

La portion insoluble dans l'eau, qui accompagne le bromal (de 165 à 180°), renferme encore beaucoup de bromal que l'eau n'enlève que difficilement. Il reste finalement par ce traitement un liquide distillant de 145 à 160° et qui n'est autre que du bromoforme. Enfin, cette portion renferme encore du tétrabromure de carbone, qui sera décrit plus bas.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 366 (1871), n° 7.

Les portions du produit brut passant au delà de 180° , traitées par l'eau, donnent deux couches. La couche inférieure est oléagineuse, la supérieure est acide et aqueuse.

Cette dernière, neutralisée par le carbonate de baryum, fournit un sel cristallisable en prismes : c'est le *bibromacétate de baryum*. L'acide bibromacétique libre, mis en liberté par l'acide sulfurique, cristallise par évaporation au-dessus de l'acide sulfurique en une masse feuilletée. Cet acide a déjà été étudié par MM. Perkin et Duppa, mais les observations de ces savants diffèrent quelque peu de celles de l'auteur.

Acide bibromacétique. Cet acide s'obtient en masse cristalline blanche, mais non en cristaux isolés ; il tombe rapidement en déliquescence à l'air. Il se dissout aussi très-bien dans l'alcool et dans l'éther. Il bout à $232-234^{\circ}$ en se décomposant partiellement. Il fond de 45 à 50° ; ce point de fusion ne peut pas être observé avec certitude à cause de la grande hygrométrie de cet acide. L'acide tout à fait pur ne cristallise que très-lentement dans le vide ; cette cristallisation a lieu rapidement par l'addition d'un peu d'acide sulfurique.

Les sels de l'acide bibromacétique, sauf ceux d'argent et de mercure, sont solubles et facilement cristallisables.

Bibromacétate de potassium $2(C^2HBr^2O^2K) + H^2O$. Gros prismes transparents, inaltérables à l'air. Il en est de même du *sel d'ammonium*.

Sel de baryum $(C^2HBr^2O^2)^2Ba + 4H^2O$. Prismes volumineux, brillants, transparents et incolores. Il s'effleurit à l'air.

Sel de plomb $(C^2HBr^2O^2)^2Pb$. Petites aiguilles blanches et brillantes, groupées en étoiles, anhydres, d'une saveur sucrée et métallique.

Sel d'argent $C^2HBr^2O^2Ag$. Petites aiguilles peu solubles, noircissant à la lumière et se décomposant peu à peu, ainsi que leur solution.

Sel mercurieux. Lamelles brillantes, se décomposant par l'ébullition.

Bibromacétate d'éthyle. Liquide incolore, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther. Son odeur rappelle celle de l'essence de menthe. Il bout à 192° , sans altération. L'ammoniaque alcoolique bouillante le transforme en *bibromacétamide* se séparant par le refroidissement en longues aiguilles fragiles et brillantes, fusibles à 156° .

L'huile insoluble dans l'eau, provenant des portions du produit brut bouillant au delà de 180° , se concrète par le froid en une masse cristalline. Celle-ci, dissoute dans l'alcool et décolorée par le noir animal, fut précipitée par l'eau. Le précipité fut redissous dans l'alcool chaud et additionné d'eau jusqu'à production d'un trouble permanent : par le refroidissement, le liquide se prit en une bouillie de lamelles blan-

ches et brillantes. C'est du tétrabromure de carbone CBr_4 , fusible à 92.5° (91° Bolas et Groves), bouillant à $188-189^\circ$ et se sublimant déjà à une température inférieure.

Les acides *mono-* et *tribromacétique* n'ont pas été trouvés parmi les produits secondaires de la fabrication du bromal; mais l'auteur a pu obtenir ce dernier acide par oxydation de bromal.

On dissout le bromal dans l'acide azotique fumant et l'on chauffe légèrement. Après quelques heures, la réaction est terminée et l'acide tribromacétique se dépose par le refroidissement en petites lamelles brillantes qu'on purifie par recristallisation.

L'acide tribromacétique cristallise en tablettes incolores et brillantes, inaltérables à l'air, solubles dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther. Il fond à 130° et bout à 245° en émettant des vapeurs de brome et d'acide bromhydrique. Il est inodore, à réaction acide; sa vapeur est suffocante. Sa forme cristalline a été observée par M. P. Groth. Cristaux monocliniques. Prismes m avec la base p ; clivage suivant o^1 . Inclinaison $m : p = 109^\circ, 54'$; $o^1 : p = 107^\circ, 42'$.

Tous les tribromacétates sont solubles dans l'eau et dans l'alcool et cristallisables; mais leurs solutions se décomposent facilement en bromoforme et carbonate, ce qui a aussi lieu pour l'acide libre.

Le tribromacétate de sodium $2\text{C}^2\text{Br}_3\text{O}_2\text{Na} + 5\text{H}_2\text{O}$ est en cristaux lamelleux, blancs et brillants.

Le sel de baryum $(\text{C}^2\text{Br}_3\text{O}_2)_2\text{Ba} + 3\text{H}_2\text{O}$ est en tablettes minces et brillantes. Le sel de cuivre cristallise en aiguilles mamelonnées, d'un vert bleuâtre. Le sel de plomb forme de petites aiguilles anhydres, groupées en étoiles. Chauffé à $120-130^\circ$, il donne du bromure de plomb et un sublimé d'acide tribromacétique. Le sel d'argent est très-instable. Il en est de même du sel mercurieux, qui forme un précipité cristallin blanc.

Sur quelques combinaisons du chloral avec les alcools et les amides, par M. O. JACOBSEN (1).

L'hydrate de chloral sec fond, d'après l'auteur, à $50-51^\circ$, et bout à 89° ; l'alcoolate de chloral fond à $36-37^\circ$ et bout à $115-117^\circ$; le méthylalcoolate, qui fond au-delà de 50° , bout à 106° ; l'amylate de chloral, fusible vers 56° , bout à $145-147^\circ$. Le cétylate s'obtient en groupes mamelonnés mous, formés d'aiguilles microscopiques, lorsqu'on dissout à chaud de l'alcool cétylique dans du chloral. Ce dernier ne se combine pas aux alcools aromatiques.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLVII, p. 243. Février 1871.

Le chloral se combine directement aux amides. La *chloral-acétamide* $C^2HCl^3O.C^2H^3OAz$ se forme directement, avec élévation de température. Elle est assez soluble dans l'eau bouillante, qui l'abandonne par le refroidissement en cristaux rhomboïdaux; elle est plus soluble dans l'alcool, insoluble dans l'éther. Elle fond à 158° et se décompose à une température plus élevée en chloral et acétamide.

Chloral-benzamide $C^2HCl^3O.C^7H^7OAz$. Cristallise dans l'alcool en tables hexagonales ou rhomboïdales; peu soluble dans l'eau bouillante, qui l'abandonne en lamelles. Fusible à 146° ; se dédoublant à une température plus élevée.

Le chloral forme deux combinaisons avec l'urée. L'une,



se sépare à l'état cristallin lorsqu'on ajoute du chloral à un excès d'une solution saturée d'urée. On l'obtient en cristaux rhomboïdaux plus volumineux lorsqu'on mélange des solutions d'urée et d'hydrate ou d'alcoolate de chloral assez étendues pour que la cristallisation n'ait lieu que lentement. Elle est assez peu soluble à froid dans l'eau et dans l'alcool, plus soluble à chaud. Elle fond à 150° en se décomposant: il se dégage du chloral et il reste de l'acide cyanurique. Sa solution aqueuse, chauffée à 140° , donne du chloroforme et du formiate d'ammoniaque.

La seconde combinaison avec l'urée, $2(C^2HCl^3O).CO^2H^2Az^2$ se forme en même temps que la précédente lorsqu'on emploie une solution très-concentrée d'urée. On l'obtient plus abondamment en ajoutant un excès de chloral à une solution saturée d'urée, ou en chauffant à 100° du chloral avec de l'urée sèche. Presque insoluble dans l'eau bouillante, cette combinaison se dissout un peu à chaud dans une solution d'hydrate de chloral ou de la combinaison précédente. L'alcool et l'éther la dissolvent facilement et l'abandonnent par l'évaporation en petites tables hexagonales ou en aiguilles aplaties et nacrées, fusibles à 190° en se décomposant comme la première combinaison.

Les combinaisons amidées du chloral ne sont pas détruites par les acides étendus, les alcalis les décomposent en donnant les produits que donnerait isolément chacun des composants.

Préparation du chloral par l'aldéhyde, par M. A. PINNER (1).

MM. Kraemer et Pinner avaient obtenu, par l'action du chlore sur l'aldéhyde, un nouveau chloral, le chloral crotonique, résultant évi-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 256 (1871), n° 5.

demment d'une action secondaire produite par l'acide chlorhydrique formé sur une portion inaltérée d'aldéhyde.

Cet acide agit en enlevant de l'eau et polymérisant l'aldéhyde, de manière à produire l'aldéhyde crotonique, sur laquelle se porte ensuite le chlore. Pour éviter l'action secondaire de cet acide chlorhydrique, l'auteur a soumis de l'aldéhyde aqueuse à l'action du chlore, en présence de fragments de marbre. Dans ces conditions, il se forme du chloral ordinaire, mais point de chloral crotonique; il est à remarquer que le rendement n'est pas considérable, à cause de l'action oxydante exercée par le chlore en présence de l'eau.

Sur une combinaison d'aldéhyde et de sulfaldéhyde,

par **M. A. PINNER** (1).

La sulfaldéhyde C^2H^4S se forme par l'action de l'hydrogène sulfuré sur l'aldéhyde aqueuse. Il se produit une huile limpide que les acides décomposent en donnant la sulfaldéhyde solide renfermant, d'après M. Hofmann, $C^6H^{12}S^3$. D'après M. Weidenbusch, l'huile qui se forme renferme $6(C^2H^4S) + H^2S$. Elle bout à 180° . L'auteur a également obtenu ainsi une huile dense, mais il ne l'a jamais obtenue avec la composition ci-dessus, quelle que fût la durée de l'action de l'hydrogène sulfuré. Le produit qu'il a obtenu représente une combinaison d'aldéhyde et de sulfaldéhyde $C^2H^4O + C^2H^4S$. Il se concrète à -8° et fond à -2° . Il commence à bouillir à 35° , en se décomposant et en fournissant d'abord de l'aldéhyde pure.

Traité par les acides, il se décompose en aldéhyde et en sulfaldéhyde solide. Aussi obtient-on immédiatement cette dernière lorsqu'on fait agir l'hydrogène sulfuré sur l'aldéhyde aqueuse, en présence d'un acide.

La combinaison d'aldéhyde et de sulfaldéhyde n'a pas pu être obtenue synthétiquement. L'auteur a pris sa densité de vapeur et obtenu les nombres 61,3 et 59,4; le nombre calculé, en admettant qu'elle fournisse, à l'état de vapeur, la molécule simple d'aldéhyde et la molécule triplée de la sulfaldéhyde solide, est 61,2.

Recherches sur les éthers des alcools et des acides polyatomiques,

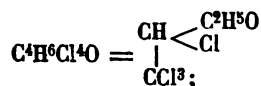
par **M. L. HENRY** (2).

Action de PCl^5 sur l'alcoolate de chloral. La réaction commence à froid; à chaud elle est très-vive. Quand elle est terminée, on décom-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 257 (1871), n° 5.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 101 (1871), n° 2.

pose l'oxychlorure de phosphore par l'eau et il se sépare un liquide dense et incolore qu'on lave au carbonate de soude, puis à l'eau, et qu'on sèche. Ce produit passe presque totalement de 185 à 190°, et après plusieurs rectifications il bout à 188°. Il renferme



c'est la *chlorhydrine trichloréthyl-oxéthylidénique*.

Il correspond dans la série des dérivés du chloral au composé $\text{C}^4\text{H}^6\text{Cl}^4\text{O}$ obtenu par MM. Wurtz et Frapoli par l'action de HCl sur un mélange d'alcool absolu et d'aldéhyde. Il est intermédiaire entre le trichloracétal $\text{C}^6\text{H}^{11}\text{Cl}^3\text{O}^2$ et le chlorure d'éthylidène trichloré



bouillant à 158°.

C'est un liquide incolore, limpide, d'une odeur camphrée, neutre, insoluble dans l'eau. Densité à 15° = 1,4211.

Avec la potasse bouillante, il donne du chloroforme, comme le chloral.

Cette réaction tend à montrer que l'alcoolate de chloral ne résulte pas d'une juxtaposition moléculaire, mais constitue une combinaison

proprement dite, le *glycol éthyl-oxéthylidénique trichloré* $\begin{array}{c} \text{CH} < \text{C}^2\text{H}^5\text{O} \\ | \quad \text{HO} \\ \text{CCl}^3 \end{array}$

échangeant de l'hydroxyle contre du chlore dans l'action de PCl^5 . L'hydrate de chloral devient ainsi le *glycol éthylidénique trichloré*.

Les températures de 95° pour l'hydrate et de 115° pour l'alcoolate de chloral ne sont pas les points d'ébullition de ces corps, mais leur *température de dissociation*, car ils devraient bouillir à une température plus élevée que le dérivé chloré précédent. Au reste, les densités de vapeur montrent bien qu'il y a dissociation.

Le dédoublement de l'hydrate de chloral en eau et chloral est analogue à celui qu'éprouvent certains alcools secondaires (hydrates d'hydrocarbures C^nH^{2n} de M. Wurtz). Cette dissociation est facilitée dans l'hydrate de chloral par ce fait que les deux groupes hydroxyles sont unis au même carbone. Il n'y a pas de raison sérieuse pour ne pas admettre de semblables combinaisons.

**Sur les produits de substitution chlorés du chlorure d'éthyle,
par MM. GEUTHER et STAPFF (1).**

Les auteurs, en faisant agir le chlore sur le chlorure d'éthyle, n'ont jamais obtenu de produits bouillant à 102° et à 146° : toutes les portions passant au-delà de 100° se ramenaient toujours à des liquides bouillant à 115°, à 135° et à 153°. Il suit de là que les produits chlorés de substitution du chlorure d'éthyle ne renferment pas les dérivés



bouillant à 102 et à 146°, mais les dérivés chlorés du chlorure d'éthylène, de même composition, bouillant à 135° et 153°.5.

Les auteurs ont examiné l'action du chlore sur le chlorure d'éthyle bichloré, ou sur un mélange d'éther monochloré et d'éther bichloré, pour voir si ces produits prendraient naissance. L'action du chlore eut lieu soit au soleil, soit à l'ombre et à l'ébullition. Les produits de l'action au soleil ne se distinguaient de ceux obtenus à l'ombre que par une plus grande quantité de dérivés bouillant au-dessus de 137° et de chlorure de carbone. Il s'était formé une petite quantité de chlorure d'éthylène monochloré, bouillant à 115°, puis une plus grande portion bouillant de 133 à 136°, par conséquent du chlorure d'éthylène bichloré. Quant à un produit bouillant à 102°, il n'y en avait pas trace. Il suit de là qu'il ne se forme pas de métamère du chlorure d'éthylène bichloré dans l'action du chlore sur le chlorure d'éthyle ou sur ses premiers dérivés chlorés, mais que le produit $\text{C}^2\text{H}^2\text{Cl}^4$ qui se forme est identique avec le *chlorure d'éthylène bichloré* et que le produit chloré suivant est de même identique avec le *chlorure d'éthylène trichloré*.

Restait à examiner si les premiers produits de chloruration renfermaient du chlorure d'éthylène. C'est pourquoi les auteurs ont soumis à une distillation fractionnée très-attentive les produits bouillant de 75 à 84°, et en on extrait du chlorure d'éthylène mélangé d'un peu de chlorure d'éthyle bichloré.

Les auteurs pensent que l'origine de ce chlorure d'éthylène réside dans l'action du chlore sur de la vapeur d'alcool entraînée par le chlorure d'éthyle pendant sa préparation.

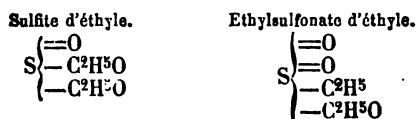
(1) *Jenaische Zeitschrift*, t. vi, p. 228 (1871). — *Zeitschrift für Chemie*, t. vii, p. 147 (1871), n° 5.

Sur la densité et le coefficient de dilatation de l'éthylsulfonate d'éthyle, par M. L. CARIUS (1).

Ces déterminations ont été faites pour comparer l'éthylsulfonate d'éthyle au sulfite d'éthyle; la méthode suivie était à peu près celle de M. H. Kopp. Voici les résultats comparés :

	Densité à 0°.	Volume spécifique.		Point d'ébullition.	
<i>Sulfite d'éthyle</i> , 1.1063	148.8	à 160°	160°3 (0,764 ^{mm})	Pierre.	
1.1063	149.87	à 161°3	161°3 (0,760 ^{mm})	Carius.	
Calculé. 1.1073	149.74	à 161°3			
<i>Ethylsulfonate d'éthyle</i> , 1.1712	146.15	} à 213°4	213°4.		
Calculé. 1.1720	146.06				

Le volume spécifique de ces deux combinaisons diffère donc d'une manière notable. Il s'ensuit que le soufre doit entrer dans l'éthylsulfonate avec un volume atomique plus faible que dans le sulfite d'éthyle, c'est-à-dire avec 14.9, tandis que dans le sulfite il entre avec le nombre 22.6. Dans tous les cas, le rôle du soufre est différent dans ces deux combinaisons, et l'auteur admet qu'il y possède une atomi-
cité différente. Il les représente par les formules de structure :



Substitution directe de l'hydrogène par des radicaux alcooliques dans l'hydrogène phosphoré, par M. A.-W. HOFMANN (2).

Le procédé décrit autrefois par MM. Cahours et Hofmann pour la préparation des phosphines éthyliques repose sur l'action du zinc-éthyle sur le trichlorure de phosphore. Cette réaction est très-nette, mais les difficultés qui se présentent dans la préparation du zinc-éthyle et surtout du zinc-méthyle et du zinc-amyle en diminuent l'application. En outre, cette réaction ne peut fournir que des *phosphines tertiaires* et ne permet pas de préparer les *phosphines primaires* et *secondaires*.

On pouvait espérer, en faisant réagir les iodures alcooliques sur l'hydrogène phosphoré, qui se prépare aisément à l'état de pureté par

(1) *Journal für praktische Chemie*, nouv. sér., t. 11, p. 279 (1870), n° 16.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 1v, p. 205 (1871), n° 4.

l'iodure de phosphonium (1), arriver à la série que fournit l'ammoniaque dans les mêmes circonstances.

L'expérience a été faite en introduisant 10 gr. d'iodure de phosphonium dans un tube en verre fort, puis 30 gr. environ d'iodure d'éthyle renfermé dans un tube plus petit. Après avoir scellé le tube, on le chauffait, dans une position horizontale, vers 160 ou 180°. Quand on ouvre le tube, il se dégage des torrents d'hydrogène phosphoré et d'acide iodhydrique; après la distillation de l'iodure d'éthyle, il reste un liquide incolore qui, par l'évaporation, laisse un produit sirupeux inodore, d'où la distillation avec la potasse sépare une couche oléagineuse. Celle-ci possédait l'odeur et les caractères des bases phosphorées; sa quantité était trop faible pour permettre des analyses, mais elle paraissait être principalement formée de triéthylphosphine. Le liquide alcalin qui l'avait fournie laissa séparer une couche oléagineuse, cristallisant par le refroidissement; cette couche possédait tous les caractères de l'iodure de triéthylphosphonium. L'expérience avait donc fourni le résultat présumé, mais dans une proportion laissant à désirer, ce qui tient évidemment à l'acide iodhydrique mis en grande quantité en liberté.

L'expérience fut alors modifiée en chauffant simplement l'iodure de phosphonium avec de l'alcool, à 180°, pendant huit heures. Après ce temps, le tube était rempli d'une masse cristalline blanche, parsemée de cristaux isolés. A l'ouverture des tubes, il n'y eut pas de dégagement de gaz. Les cristaux furent caractérisés comme un mélange d'iodures de tri- et de tétréthylphosphonium.

La triéthylphosphine, séparée par la soude, est tout à fait pure et bout à 128°; elle n'était donc mélangée ni à de la mono- ni à de la diéthylphosphine, comme l'avait espéré l'auteur.

La réaction a lieu entre 1 molécule d'iodure de phosphonium et 3 molécules d'alcool (chaque tube peut contenir 25 gr. du premier et 22 gr. d'alcool). Elle a lieu en réalité en deux phases, qu'on peut très-bien saisir en ouvrant les tubes avant que la réaction ne soit terminée : dans la première, il se produit de l'iodure d'éthyle et de l'hydrogène phosphoré; dans la seconde, ces premiers produits réagissent pour fournir l'iodure de triéthylphosphonium.

Avec l'alcool méthylique, la réaction est tout aussi nette. On pourra aussi par ce procédé obtenir une foule de produits phosphorés; l'alcool allylique est facilement attaqué; il en est de même de la glycé-

(1) Voy. page 175.

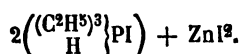
rine. Le phénol donne également un produit blanc et inodore, riche en phosphore.

Sur quelques combinaisons phosphorées,

par **MM. E. DRECHSEL et FINKELSTEIN** (1).

Les auteurs avaient entrepris, il y a cinq ans, des recherches analogues à celles publiées par M. Hofmann. Leur point de départ était non l'iodure de phosphonium, mais un phosphure de zinc obtenu par l'action de l'hydrogène phosphoré sur une solution étherée de zinc-éthyle, placée dans un flacon rempli d'acide carbonique et refroidi par un mélange de glace et de sel. Il se forme un précipité pulvérulent blanc, qu'on sèche dans le vide après un lavage à l'alcool absolu. Ce corps répand à l'air l'odeur de l'hydrogène phosphoré. L'eau le décompose en donnant de l'hydrogène phosphoré et de l'hydrate de zinc pur. L'acide nitrique, chargé d'acide nitreux, en provoque l'inflammation immédiate. Chauffé dans un tube, ce phosphure dégage de l'hydrogène phosphoré et laisse un corps brun difficilement soluble dans l'acide chlorhydrique (probablement Zn^2P^3). D'après une analyse, ce phosphure renferme $Zn^{87}HP$.

Il réagit énergiquement sur le chlorure d'acétyle en donnant un corps pulvérulent jaune, renfermant 17,89 % de phosphore. Avec l'iodure d'éthyle étendu d'éther, il donne à 150° deux couches, qui toutes deux fournissent des cristaux; la couche étherée laisse déposer de l'iodure de zinc, et la couche inférieure des cristaux d'iodure double de zinc et de triéthylphosphonium.



L'hydrogène phosphoré ne réagit pas sur l'iodure de méthyle en vapeur, au contact de la mousse de platine. Mais il y a réaction si l'on chauffe à 100° de l'iodure de méthyle qu'on a saturé d'hydrogène phosphoré. Il ne se forme pas d'iodure de phosphonium, ce qui devrait avoir lieu s'il s'était produit des phosphines supérieures. On obtient des cristaux solubles dans l'eau sans dégagement de gaz et qui ne peuvent être que de l'iodure de monométhylphosphonium $(CH^3)H^3PI$. La base, mise en liberté par la potasse et distillée dans un courant d'hydrogène, fut recueillie dans de l'acide chlorhydrique et transformée en chloraurate qui cristallise en beaux cubo-octaèdres transparents et d'un jaune d'or. Ce sel, analysé par calcination, ce qui

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 352 (1871), n° 6.

occasionna une petite perte d'or, donna 45,8 % d'or, tandis que la formule $(\text{CH}_3)_3\text{H}_3\text{PCl} + \text{AuCl}_3$ en exige 50,51 %.

La phosphine libre possède une odeur repoussante et paraît être gazeuse et très-oxydable. Ses combinaisons sont aussi très-altérables et le chlorure paraît être volatil.

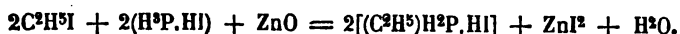
Action de l'hydrogène phosphoré sur les iodures de méthyle et d'éthyle, et sur les phosphines primaires et secondaires,
par M. A.-W. HOFMANN (1).

Dans le travail dont nous avons rendu compte plus haut (page 221), M. Hofmann a montré qu'il se forme très-facilement de l'iodhydrate de triéthylphosphine, ainsi que de l'iodure de tétréthylphosphonium, mais que les phosphines primaire et secondaire ne peuvent pas être préparées par l'action de l'iodure de phosphonium sur l'alcool. Lorsque les proportions de ces corps sont calculées pour produire la diéthyl- ou la monéthylphosphine, les tubes font toujours explosion, et il se forme de grandes quantités d'hydrogène phosphoré. L'auteur pense que cette explosion est facilitée par la production de gaz des marais résultant d'une réaction secondaire. Pour la préparation de la triéthylphosphine, l'expérience a montré que les meilleures proportions à employer sont 5 molécules d'alcool (1 partie) et 2 molécules d'iodure de phosphonium (1 1/2 partie). Pendant que l'auteur poursuivait cette étude, a paru le travail précédent de MM. Drechsel et Finkelstein qui résolvait en partie la question. Avant d'aller plus loin, l'auteur a tenu à répéter les expériences de ces deux chimistes. Mais les conclusions auxquelles il arrive combattent celles de ces derniers, et les seuls produits obtenus, soit dans la série méthylque, soit dans la série éthylique, sont la triméthyl- ou triéthylphosphine et l'iodure de tétraméthyl- ou de tétréthylphosphonium; quant à des phosphines primaires ou secondaires, il ne s'en produit pas par l'action de l'hydrogène phosphoré sur les iodures de méthyle ou d'éthyle.

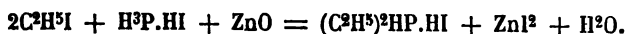
Mais l'auteur est arrivé à un résultat satisfaisant en faisant agir l'iodure de phosphonium sur un iodure alcoolique en présence d'un oxyde métallique, l'oxyde de zinc. Après un grand nombre de tâtonnements, les proportions suivantes furent reconnues les meilleures : 4 p. d'iodure de phosphonium, 4 p. d'iodure d'éthyle et 1 p. d'oxyde de zinc. Le mélange de ces trois corps est maintenu pendant 6 à 8 heures à une température qui ne doit pas dépasser 150°, dans des tubes scellés. Après ce temps, les tubes renferment une masse cristalline radiée, à

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. iv, p. 372 et 430 (1871), n° 7 et 8.

peine colorée; une légère explosion a lieu à l'ouverture des tubes. Un tube de 50 centim. peut renfermer sans inconvénient 40 à 45 gr. de mélange. Le principal produit de la réaction est de l'*iodhydrate d'éthylphosphine*, formant un sel double avec l'iodure de zinc :



En même temps il se produit une seconde réaction donnant naissance à la *diéthylphosphine*; celle-ci reste unie directement à l'iodure de zinc :



Quelquefois il se produit encore d'autres réactions, surtout si la température atteint 150°, donnant lieu à des gaz permanents ou difficilement condensables (hydrure d'éthyle, gaz des marais?), et ce sont ces gaz qui produisent la pression qu'on observe quand on ouvre les tubes.

La séparation et la purification des produits obtenus se font sans difficultés. Il est d'abord à remarquer que les seuls produits sont les phosphines *primaire* et *secondaire*; il n'y a donc qu'à séparer celles-ci l'une de l'autre. Or l'iodhydrate de monéthylphosphine est décomposé par l'eau, comme l'iodure de phosphonium, la phosphine se sépare et l'acide iodhydrique reste en solution; les sels de diéthylphosphine, au contraire, résistent à l'action de l'eau, même bouillante. Ce sont ces réactions qu'on utilise pour opérer la séparation.

On introduit le contenu des tubes dans un appareil rempli d'hydrogène, puis l'on y fait arriver un courant d'eau bouillie et refroidie; la monéthylphosphine est mise en liberté et va se condenser dans un serpent entouré de glace; on la dessèche sur de la potasse. Comme il y a de l'éthylphosphine entraînée par le courant d'hydrogène, on fait traverser à ce gaz une colonne d'acide iodhydrique concentré, et il se reforme ainsi de l'iodure d'éthylphosphonium pur qui se dépose en lamelles brillantes et incolores. Quand, à l'aide d'une douce chaleur, la monéthylphosphine a cessé de se dégager, on introduit de la soude dans l'appareil, sans interrompre le courant d'hydrogène, et l'on chauffe : la diéthylphosphine distille alors et peut être facilement condensée; on la dessèche sur de la potasse.

Monéthylphosphine $\text{C}^2\text{H}^5\text{P} = \text{C}^2\text{H}^5.\text{H}^3\text{P}$. Liquide mobile, incolore et transparent, très-réfringent, plus léger que l'eau dans laquelle il est insoluble, sans aucune réaction sur les couleurs végétales; son odeur rappelle celle des formonitriles, ainsi que sa saveur amère. Les vapeurs d'éthylphosphine blanchissent le liège, comme le chlore; elles

altèrent le caoutchouc en le rendant transparent et en détruisant son élasticité. Point d'ébullition : 25°.

L'éthylphosphine s'enflamme au contact du chlore, du brome, de l'acide nitrique fumant. Elle s'unit au soufre et au sulfure de carbone, en donnant des combinaisons liquides. Elle se combine aux acides chlorhydrique, bromhydrique et iodhydrique concentrés. Le *chloroplatinate* cristallise en belles aiguilles rouges. L'*iodhydrate* $C^2H^5.H^2P.HI$ est en belles tables quadrangulaires blanches, sublimables à 100° dans un courant d'hydrogène. Ces cristaux, décomposables par l'eau, sont inaltérables à l'air sec; ils sont insolubles dans l'éther, solubles dans l'alcool, mais non sans décomposition. Ce sel ne se dissout sans altération que dans l'acide iodhydrique concentré; l'addition d'éther précipite le sel de cette solution, en lamelles irisées extrêmement minces.

Diéthylphosphine $C^4H^{10}P = (C^2H^5)^2HP$. Liquide incolore et transparent, neutre, insoluble dans l'eau et plus léger que celle-ci; bouillant à 85°. Son odeur pénétrante rappelle celle de la triéthylphosphine. Elle est très-avide d'oxygène et peut s'enflammer spontanément à l'air. Elle donne avec le soufre et le sulfure de carbone des combinaisons liquides; la triéthylphosphine donne des combinaisons solides. Les sels de diéthylphosphine en général, sauf l'iodhydrate, cristallisent difficilement. Le chloroplatinate, très-altérable, est en beaux prismes d'un jaune orange.

**Recherches sur un nouveau groupe de substances colloïdales
renfermant du mercure et des acétones,
par M. J. EMERSON REYNOLDS (1).**

On dissout 40 grammes de chlorure mercurique dans 500 centigr. d'eau, et l'on ajoute peu à peu la moitié de cette solution à 40 cent. d'acétone qu'on étend de 250 cent. cubes d'eau et de 150 cent. cubes d'une solution de potasse renfermant 14^{gr},05 d'hydrate de potasse. Le précipité d'oxyde de mercure finit par se redissoudre complètement par l'agitation. On ajoute ensuite à la solution une quantité de potasse égale à la première, puis, comme précédemment, le reste de la solution mercurique. La solution ainsi obtenue, étant soumise, après filtration, à la dialyse, laisse passer dans le vase extérieur du chlorure de potassium, un peu de potasse et fort peu de mercure. On continue

(1) *Chemical News*, t, XXIII, p. 217. — *Zeitschrift für Chemie*, t. VII, p. 254 (1871), n° 8.

l'opération, en renouvelant l'eau extérieure jusqu'à ce qu'elle ne produise plus de trouble avec l'azotate d'argent.

Le liquide resté dans le dialyseur ne sent plus l'acétone et ne laisse aucun résidu par l'évaporation et la calcination sur une lame de platine. Pour analyser le produit resté ainsi dans le dialyseur, une partie du liquide fut évaporée à sec, tandis que le reste fut coagulé par de l'acide acétique étendu, et le précipité gélatineux obtenu fut filtré rapidement, lavé et desséché, d'abord sur l'acide sulfurique, puis au bain-marie. Le produit desséché ainsi est identique dans les deux cas, et renferme $[(CH_3)_2CO]_2Hg^2O^2$. Il n'est pas décomposé à 100°. La solution restée sur le dialyseur renferme évidemment ce composé à l'état d'hydrate instable. Cette solution, lorsqu'elle ne renferme que 5 % du composé ci-dessus, reste claire pendant 15 jours, après quoi elle perd de sa limpidité et finit par devenir gélatineuse. Une solution à 8 % se gélatinise immédiatement; à 2 % elle se conserve pendant plusieurs mois. Cet effet est produit immédiatement par l'addition d'une petite quantité des corps suivants : acides chlorhydrique, acétique, azotique, sulfurique, chromique, oxalique, tartrique, citrique; chlorure mercurique, acétate de sodium et autres sels neutres; quelques substances insolubles sont dans le même cas, par exemple le carbonate de calcium et l'alumine. Une température de 50° suffit pour produire cette coagulation.

Le cuivre ne précipite de mercure ni dans la solution, ni dans le précipité gélatineux. L'hydrogène sulfuré précipite le mercure dans la solution, qui fournit ensuite de l'acétone à la distillation.

La combinaison desséchée donne, par une distillation ménagée, de l'acétone, puis des produits empyreumatiques et du mercure. Si la distillation est poussée rapidement, il passe beaucoup de mercure et une petite quantité d'un liquide ayant l'odeur du mercure-méthyle; il se dégage en même temps de l'acide carbonique et d'autres gaz.

L'auteur a pu utiliser la formation de cette combinaison pour détecter la présence de l'acétone dans l'esprit de bois.

On obtient des combinaisons analogues avec d'autres acétones, notamment la propione, la butyrene, la valérone. Ces produits offraient les mêmes caractères et une composition analogue.

Études sur le bromure propylique et sur le bromure butylique,
par MM. Loid. PIERRE et Ed. PUCHOT (1).

Bromure propylique. Cent parties d'alcool propylique pur sont ad-

(1) *Comptes rendus*, t. LXXII, p. 279.

ditionnées de 15 p. de phosphore et de 140 à 145 p. de brome ajoutées alternativement et par petites portions. Le produit brut de la réaction est distillé et l'on recueille d'abord tout ce qui passe au-dessous de 110°; le résidu fournit une nouvelle quantité de produit lorsqu'on l'agite avec l'eau.

Le produit distillé, lavé à l'eau et traité par un peu de marbre, puis desséché, a été ensuite soumis à la distillation fractionnée.

Le bromure propylique bout à 72°; il se colore peu à peu à l'air humide. Sa densité est : à 0° = 1,3497; à 30°15 = 1,301 et à 54°2 = 1,2589. On peut en déduire par interpolation le poids spécifique de 10 en 10° et l'on trouve ainsi que le coefficient de dilatation augmente rapidement avec la température.

Bromure butylique. Il a été préparé comme le bromure propylique. C'est un liquide éthéré d'une odeur agréable, se colorant à l'air humide. Il bout à 90°5. Poids spécifique à 0° = 1,249; à 40°2 = 1,191; à 73°5 = 1,1408.

Si l'on compare les coefficients de dilatation de ces deux bromures à ceux des bromures homologues inférieurs et du bromure d'amyle, on trouve une confirmation du fait général, signalé autrefois par M. I. Pierre, qu'un liquide est d'autant plus dilatable, entre les mêmes limites de température, que son point d'ébullition est plus élevé.

Sur quelques dérivés propioniques, par M. Fausto SESTINI (1).

Propionamide $C^3H^5O.AzH^2$. Celle que l'auteur a obtenue par l'action de l'ammoniaque sur le chlorure de propionyle n'était pas pure. Il vaut mieux mélanger du propionate d'éthyle avec 5 à 6 fois son poids d'ammoniaque concentrée, agiter de temps en temps et évaporer après quelques jours, d'abord au bain-marie, puis sur l'acide sulfurique. Enfin on fait cristalliser le résidu dans l'éther ou le chloroforme, d'où la propionamide se sépare en faisceaux de petits prismes ou en lames nacrées. La propionamide fond à 75-76° et se concrète à 55°; à une température plus élevée, elle se sublime.

On obtient un *chlorhydrate de propionamide* $(C^3H^5O.AzH^2)^2HCl$ lorsqu'on dirige un courant de gaz chlorhydrique sec dans la solution éthérée de propionamide. Celle-ci se trouble et se sépare en deux couches dont la couche inférieure, après avoir été lavée plusieurs fois à l'éther, abandonne par l'évaporation le chlorhydrate en aiguilles déli-

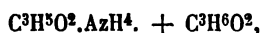
(1) *Nuovo cimento*, t. IV, p. 21.—*Zeitschrift für Chemie*, t. VII, p. 34 (1871), n° 2.

quescentes, à réaction acide, très-solubles dans l'eau et dans l'alcool, peu solubles dans l'éther.

La solution aqueuse de propionamide dissout à la longue l'oxyde de mercure et abandonne ensuite par l'évaporation lente la combinaison mercurique $(C^3H^5O)^2HgAz^2$ en grandes tables quadrangulaires, ou par l'évaporation rapide, en petits prismes.

Propionanilide $C^3H^5O.C^6H^5.HAz$. On ajoute goutte à goutte 5 p. de chlorure de propionyle à 10 p. d'aniline bien refroidie, car la réaction est très-énergique. On redissout dans l'eau bouillante la bouillie cristalline ainsi obtenue et on laisse refroidir. La propionanilide se dépose alors en lames micacées, inodores, inaltérables à l'air, fusibles à 92° ; chauffée plus fort, elle se sublime en partie. L'eau à 24° en dissout 0,42 %; l'eau bouillante, l'alcool et l'éther en dissolvent beaucoup plus. Sous l'influence des acides ainsi que des alcalis, elle se dédouble facilement en acide propionique et aniline. L'hypochlorite de potasse n'y produit une réaction colorée qu'après 24 heures de contact.

Le *propionate d'ammoniaque* forme de longs prismes déliés, déliquescents, très-solubles dans l'eau et dans l'alcool, insolubles dans l'éther. Sa solution concentrée, exposée sur l'acide sulfurique, fournit à la longue de belles lamelles quadrangulaires d'un *sel acide*



qui se forme aussi lorsqu'on chauffe le sel neutre; le sel acide distille à $130-150^\circ$, après qu'il s'est dégagé de l'ammoniaque, et passe à l'état d'un liquide se concrétant par le refroidissement. Ce sel acide fond à 45° .

Le *propionate d'éthyle* s'obtient le plus facilement en distillant un mélange de 24 p. d'alcool à 95 centièmes, de 18 p. d'acide propionique et de 4 p. d'acide sulfurique.

Sur un sel double de zinc et de calcium de l'acide éthylène-lactique et sur la purification de cet acide,
par M. W. HEINTZ (1).

Lorsqu'on mélange des solutions concentrées d'éthylène-lactate de calcium et d'éthylène-lactate de zinc, à peu près en proportions équivalentes, il se sépare plus ou moins rapidement un sel double cristallin $(C^2H^5O^3)^2Zn + (C^2H^5O^3)^2Ca$, qu'on peut obtenir en cristaux un peu plus volumineux par l'évaporation lente de la dissolution de ce préci-

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLVII, p. 291. Mars 1871.

pité dans aussi peu d'eau que possible. Ces cristaux se dissolvent à 16° dans 11,5 p. d'eau et ne sont guère plus solubles à chaud; ils sont insolubles dans l'alcool et dans l'éther.

La formation de ce sel peut être utilisée avantageusement pour la purification de l'acide éthylène-lactique.

L'auteur a observé la formation de petites quantités de ce sel double en décomposant l'acide éthylène-iodopropionique par la chaux et transformant le sel calcique en sel de zinc.

Sur les produits de décomposition des acides éthylidène-chloropropionique et éthylène-iodopropionique par la chaux,
par M. W. HEINTZ (1).

L'acide *éthylidène-chloropropionique* n'est décomposé que difficilement par un lait de chaux bouillant; il ne se forme que du chlorure de calcium et de l'*éthylidène-lactate de calcium*.

L'acide *éthylène-iodopropionique* est au contraire décomposé facilement en donnant de l'acide éthylène-lactique, un peu d'acide acrylique et une petite quantité d'une substance peu soluble. Lorsqu'on précipite l'iodure de calcium formé par de l'oxyde d'argent, puis la chaux par de l'acide carbonique, on obtient par le refroidissement des aiguilles faciles à purifier par cristallisation dans l'alcool et qui constituent un *sel calcique double des acides éthylène-lactique et acrylique* :



Ce sel perd son eau à 110° et se décompose à 160°. Il est assez soluble dans l'eau, très-peu dans l'alcool fort et abondamment dans l'alcool à 50 cent. bouillant, qui l'abandonne en aiguilles par le refroidissement. Décomposé par l'acide oxalique, ce sel fournit un mélange d'acides acrylique et éthylène-lactique, et ce qui achève de lever les doutes sur sa constitution, c'est qu'on peut le produire synthétiquement à l'aide de ces deux acides.

On peut retirer l'éthylène-lactate de calcium des eaux mères de ce sel double en achevant d'abord la précipitation de celui-ci par addition d'alcool.

Ayant séparé l'acide acrylique existant encore en petite quantité dans la solution alcoolique, en précipitant la chaux par l'acide sulfurique, neutralisant l'excès de celui-ci par de la baryte, puis distillant la liqueur filtrée pour séparer l'alcool et une partie de l'acide acrylique, l'auteur obtint de ce résidu de la distillation une très-petite quantité

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLVII, p. 295. Mars 1871.

d'une substance peu soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, cristallisée en petites aiguilles réunies en mamelons. Ce corps a une réaction légèrement acide et se dissout dans l'ammoniaque. Sa composition est $C^{18}H^{26}O^{13}$ et on peut le considérer comme formé de 6 molécules d'acide acrylique et de 1 molécule d'eau : $6C^3H^4O^2 + H^2O$.

Sur la production, sans fermentation, de l'acide lactique à l'aide du sucre, par M. F. HOPPE-SEYLER (1).

L'auteur a fait voir précédemment que, dans la réaction de l'eau sur la cellulose et les matières sucrées à 209°, il se forme entre autres produits de la pyrocatechine et de l'acide formique. Les alcalis donnent naissance aux mêmes produits, mais la pyrocatechine est difficile à isoler. Parmi les composés qui accompagnent la pyrocatechine, l'acide lactique offre un intérêt particulier.

Lorsqu'on chauffe au bain-marie 500 gr. de glucose avec 500^{cc}. de soude de 1,34 de densité et 500^{cc}. d'eau, il s'établit à 96° une vive réaction; la température du mélange s'élève à 116° et une ébullition active se produit, sans dégagement de gaz. Le liquide refroidi, neutralisé par de l'acide sulfurique étendu et agité avec de l'éther, cède à celui-ci de l'acide lactique, un peu de pyrocatechine et d'autres produits sirupeux. La solution éthérée abandonne l'acide lactique lorsqu'on l'agite avec de l'eau et du carbonate de baryte.

L'identité de l'acide lactique produit avec l'acide éthylidène-lactique a été établie par l'analyse des sels de zinc et de calcium, par leur eau de cristallisation et par leur solubilité. Cet acide est inactif.

L'acide lactique ainsi obtenu est plus facile à purifier que celui produit par fermentation, car, à part l'acide formique, il n'est accompagné d'aucun autre acide gras. Mais le rendement est plus faible, car il ne s'élève qu'à 10 ou 20 % du sucre employé; peut-être pourrait-on augmenter ce rendement en variant les proportions d'eau et de soude ou en diminuant la température.

L'acide lactique ne se forme pas par l'action de l'eau à 200° sur les matières sucrées ou cellulosiques; l'addition de magnésie à la solution n'en produit pas non plus.

Sur la nature de l'acide lactique des muscles, par M. W. HEINTZ (2).

L'auteur est parvenu à extraire de l'acide lactique de la chair mus-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 346 (1871), n° 6.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLVII, p. 314. Mars 1871.

culaire, de l'acide éthylidène-lactique à l'état de sel de zinc. Les eaux mères de ce sel lui ont fourni une fois le sarcolactate de zinc de M. Wislicenus, avec $2H^2O$ de cristallisation.

Une solution de quantités équivalentes d'éthylène et d'éthylidène-lactate de zinc laisse d'abord déposer par cristallisation l'éthylidène-lactate de zinc. Les eaux mères de cette première cristallisation fournissent, par une concentration suffisante, une petite quantité d'un sel de zinc se déposant peu à peu, renfermant $2H^2O$ comme le sel de zinc de Wislicenus et se dissolvant à 14° dans 6,2 parties d'eau. L'éthylidène-lactate de zinc ne cristallisant jamais avec moins de $3H^2O$, il était à supposer que le sarcolactate de zinc à $2H^2O$ est identique avec le sel double qui vient d'être décrit. Cependant on remarque quelques différences; le sel naturel est actif sur la lumière polarisée; le sel double artificiel est inactif et se dessèche beaucoup plus rapidement à 105° . Le premier peut être soumis à des recristallisations sans se décomposer, et même si on le décompose en partie par l'hydrogène sulfuré, le reste cristallise sans modification; le sel double artificiel, au contraire, se décompose lorsqu'on le fait recristalliser.

Action de l'acide sulfurique sur le diallyle,
par M. W.-B. JEKYLL (1).

Le diallyle employé avait été obtenu par l'action du sodium sur l'iodure d'allyle, et bouillait à 59° . L'acide sulfurique concentré agissant très-énergiquement sur le diallyle, celui-ci fut mélangé d'un volume environ d'huile de paraffine bouillant à $55-60^{\circ}$. L'acide sulfurique fut ajouté peu à peu à ce mélange. La réaction terminée, on obtint deux couches, dont l'inférieure est formée d'acide sulfurique ayant entraîné tout le diallyle; cette couche, séparée par décantation, fut étendue d'eau qui sépara une huile légère, fortement colorée; le tout fut distillé, et déjà au-dessous de 100° il passa une huile légère. Pour enlever toute trace d'huile de paraffine, ce produit fut redissous dans l'acide sulfurique et soumis de nouveau au même traitement. Desséchée finalement sur du chlorure de calcium et traitée pendant quelques heures par du potassium qui ne l'attaque pas, cette huile bouillait à 93° ; sa composition correspond à la formule $C^6H^{12}O$. Elle est soluble dans l'acide sulfurique concentré et dans l'acide iodhydrique fumant, un peu soluble dans l'eau; son odeur rappelle celle de la menthe. C'est le corps décrit par M. Wurtz sous le nom de mono-

(1) *Chemical News*, t. xxii, p. 221. — *Zeitschrift für Chemie*, t. vii, p. 36 (1871), n° 2.

hydrate de diallyle ou plutôt de *pseudoxyde d'hexylène* (1). Oxydé par le bichromate de potasse et l'acide sulfurique, il donne de l'acide carbonique et de l'acide acétique. L'amalgame de sodium ne l'attaque pas. L'acide iodhydrique l'attaque déjà à froid; l'action est complète à 100° et donne naissance à de l'iodure d'hexyle β , bouillant à 165-167° et pouvant être converti en hydrure d'hexyle.

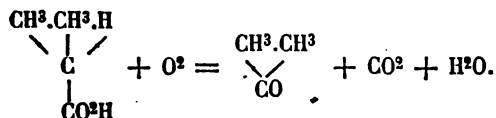
L'acide sulfurique restant après la distillation du pseudoxyde d'hexylène ne renfermait pas d'acide sulfoconjugué. Mais il était encore recouvert d'une couche d'un hydrocarbure pouvant être séparé par la distillation fractionnée en trois produits passant à 205-215°, à 240-245° et à 275-285°; toutes ces portions ont été analysées et présentent la composition du diallyle C_6H^{10} , dont il constituent des polymères.

Distillation et point d'ébullition de la glycérine,
par M. Th. BOLAS (2).

Sous une pression de 12^{mm},5 la glycérine bout à 179°5, et sous une pression de 50^{mm}, vers 210°. Dans les deux cas, elle distille inaltérée.

Sur l'oxydation de l'acide isobutyrique, par M. A. POPOFF (3).

L'acide isobutyrique est à peine attaqué par un mélange de bichromate de potasse et d'acide sulfurique. Mais l'attaque a lieu facilement par l'acide chromique à 140-150° en tubes scellés; les produits sont de l'acide carbonique, de l'eau et de l'acétone, bouillant à 55-60° :



Il est probable que tous les acides *iso* donneront ainsi l'acétone correspondante.

Sur les produits de la distillation d'un mélange de butyrate et d'acétate de potassium, par M. Ferd. GRIMM (4).

Par la distillation d'un mélange de butyrate et d'acétate de potassium, l'auteur a obtenu de l'acétone, de la butyrone, de la propylméthacétone et de l'éthylméthacétone. Ces deux derniers produits ont été particulièrement étudiés. Quant à la butyrone, l'auteur a constaté, contrai-

(1) *Bulletin de la Soc. chimique*, nouv. sér., t. II, p. 170.

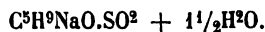
(2) *Journal of the Chemical Society*, t. IX, p. 64.

(3) *Zeitschrift für Chemie*, t. VII, p. 4 (1871), n° 1.

(4) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLVII, p. 249. Février 1871.

rement aux assertions de M. Limpricht, qu'elle ne se combine ni au bisulfite de sodium, ni au bisulfite d'ammonium, et il fait remarquer à cet égard qu'il n'y a que les acétones renfermant du méthyle qui se combinent aux bisulfites, tandis que cette propriété n'est pas partagée par la diéthylacétone, la propyléthylacétone et la dibutylacétone.

Propylméthacétone $C^5H^{10}O$. Le produit de la distillation d'un mélange de butyrate et d'acétate de potassium commence à bouillir à 60° et le thermomètre monte graduellement à 320° , température à laquelle il ne reste qu'un résidu noirâtre. La portion passant, après plusieurs rectifications, de 85 à 120° , fut traitée par le bisulfite de sodium, et la combinaison obtenue fut exprimée et décomposée par le carbonate de sodium. Le liquide ainsi obtenu, n'offrant pas un point d'ébullition constant, fut de nouveau traité par le bisulfite, puis régénéré par le carbonate de sodium. On obtint alors un liquide bouillant de 80 à 110° et fournissant par des distillations fractionnées une acétone $C^5H^{10}O$ bouillant entre 99 et 104° . Cette propylméthacétone constitue un liquide incolore, mobile, très-réfringent, d'une odeur analogue à celle de l'acétone, mais moins pénétrante. Densité à $18^\circ 5 = 0,8078$. Insoluble dans l'eau, elle se dissout dans l'alcool et dans l'éther, ne réduit pas l'azotate d'argent ammoniacal et n'est pas modifiée à froid par le carbonate potassique. Ses combinaisons cristallisées avec les bisulfites sont stables à l'air, décomposables par les carbonates alcalins et par l'eau bouillante. La combinaison sodique renferme :



Cette acétone possède tous les caractères de l'acétone éthylée de MM. Frankland et Duppa. Elle est probablement aussi identique avec la propione de MM. Limpricht et v. Uslar, et avec l'acétone méthylbutyrique de M. Friedel, quoique le point d'ébullition de ces dernières soit situé à 110 - 111° . L'auteur en a retiré, par l'action de l'hydrogène naissant, l'alcool pseudoamylique et la pinakone, que M. Friedel avait obtenus à l'aide de son acétone.

Éthylméthacétone C^4H^8O . L'auteur l'a retirée des portions bouillant à 77 - 79° de son mélange d'acétones. C'est un liquide à saveur brûlante, de $0,8063$ de densité à $15^\circ,3$. Elle donne de l'acide acétique par oxydation. L'auteur la considère comme identique avec l'éthylméthacétone antérieurement décrite.

L'auteur n'a pas pu séparer de son mélange le propylal, bouillant à 66° , décrit par MM. Limpricht et v. Uslar. Mais il a observé que la présence d'une très-petite quantité d'eau suffit pour abaisser à 65 - 66° le

point d'ébullition des premières portions du mélange, et que l'acétone ordinaire bout également déjà à 60° lorsqu'elle est aqueuse; il suppose que MM. Limpricht et v. Usler avaient à faire à un semblable mélange hydraté.

Formation des oléfines par la distillation de la paraffine sous pression, par MM. E. THORPE et J. YOUNG (1).

Lorsqu'on soumet la paraffine à une température élevée, en vase clos, elle se transforme presque entièrement, sans production considérable de gaz, en hydrocarbures qui restent liquides à la température ordinaire. De la paraffine, fusible à 44°3, fournit par ce moyen un mélange qui commence à bouillir à 18°, mais la quantité totale de produit passant au-dessous de 100° était peu considérable. La majeure partie passait entre 200 et 300°. Les portions au-dessous de 100° fournirent principalement de l'amylène (36°) et de l'hexylène (65 à 70°).

Sur les acides gras de l'eau-de-vie de marc du vin de Hongrie et sur quelques dérivés de l'acide caprique, par M. Ferd. GRIMM (2).

L'eau-de-vie de marc, provenant d'une fabrique de crème de tartre de Pesth, était d'un jaune foncé, douce d'une odeur forte et pénétrante; sa densité à 20° était égale à 0,85. Les acides gras qu'elle renferme sont surtout formés d'acide caprique et d'un peu d'acide caprylique; mais elle ne contient pas de quantités notables d'acides cœnanthylrique et pélargonique. L'auteur a surtout étudié l'acide caprique contenu dans cette eau-de-vie. Il avait été séparé de l'acide caprylique par distillations fractionnées, puis par expression. L'acide caprique pur fond à 30° et se concrète à 29°5; il bout entre 268 et 280°.

Le *caprate de méthyle* est un liquide d'une odeur agréable de fruits, bouillant à 223-224°, plus léger que l'eau, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Le *caprate d'amyle*, également plus léger que l'eau et insoluble dans ce liquide, n'a qu'une faible odeur et bout, en se décomposant partiellement, entre 275 et 290°. Cet éther est renfermé abondamment dans l'eau-de-vie de marc (celle-ci, d'après une note de M. Gorup-Besanez, ne fournit ni alcool propylique ni alcool butylique).

La *caprinone* $C^{16}H^{32}O$, obtenue par distillation du caprate de calcium, est en lamelles nacrées, ressemblant à la cholestérine, insolubles dans

(1) *Chemical News*, t. xxiii, p. 124.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. clvii, p. 264. Mars 1871.

l'eau, solubles dans l'alcool, fusibles à 58° et se concrétant à 56°; elle distille sans altération. L'acide azotique étendu l'attaque à peine, ainsi que le bichromate de potasse et l'acide sulfurique étendu. L'acide azotique étendu l'attaque en produisant de l'acide caprique, et peut être de l'acide caprylique.

Le chlorure de caprinyle n'a pas été obtenu à l'état de pureté; il paraît se décomposer par la distillation.

**Sur les dérivés acétiques de la pipéridine,
par M. K. KRAUT (1).**

L'acide monochloracétique agit sur la pipéridine en donnant du chlorhydrate et une combinaison $\text{AzC}^7\text{H}^{15}\text{O}^3$, que l'auteur nomme *hydrate d'oxyde d'acétopipéridinium* :



On laisse reposer pendant un jour le mélange des deux corps, puis l'on distille l'excès de pipéridine, on agite le résidu avec de l'oxyde d'argent, on précipite par H^2S l'argent dissous dans la liqueur filtrée, on fait de nouveau bouillir aussi longtemps qu'il passe de la pipéridine, puis on évapore à cristallisation.

L'oxyde d'acétylpipéridinium cristallise en prismes rhomboïdaux, vitreux, inaltérables à l'air et présentant des faces hémiedres $b^1/2, m, M$. Il est neutre, se sublime sans altération lorsqu'on le chauffe doucement, mais émet des vapeurs alcalines lorsqu'on le chauffe brusquement. Il est assez soluble dans l'eau, un peu moins bien dans l'alcool. Avec la potasse, il ne donne des vapeurs alcalines que par la fusion.

La solution azotique donne, avec l'acide phosphomolybdique, des flocons caillebotés qui se transforment peu à peu en un précipité pulvérulent jaune.

La solution aqueuse dissout l'oxyde d'argent et le réduit à chaud. Elle dissout également à chaud l'oxyde de cuivre, avec une coloration bleue, et abandonne par l'évaporation des lamelles brillantes bleues de la combinaison cuivrique $(\text{AzC}^7\text{H}^{12}\text{O}^2)^2\text{Cu} + 4\text{H}^2\text{O}$, qui perdent leur eau sur l'acide sulfurique en devenant violets et mats. L'alcool ne précipite pas ce sel de la solution aqueuse. Le sel desséché ne dérive plus de l'hydrate d'acétopipéridinium, mais de l'acétopipéridine.

Le chlorure d'acétopipéridinium $\text{AzC}^7\text{H}^{14}\text{O}^2\text{Cl}$ forme une masse cristalline radiée.

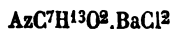
(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLVII, p. 66. Janvier 1872.

Le chloraurate



se précipite d'une solution concentrée à l'état d'une huile; avec une solution étendue, il se dépose en mamelons et peut être recristallisé dans l'eau.

On obtient une combinaison avec le chlorure de baryum



à l'état d'un précipité blanc, léger, en ajoutant de la baryte au chlorure d'acétopipéridinium, jusqu'à réaction alcaline, concentrant et additionnant d'alcool; la solution retient de l'hydrate d'acétopipéridinium. Ce composé est soluble dans l'eau, mais le chlorure de baryum cristallise isolément lorsqu'on concentre la solution.

Recherches sur les éthers du phénol, par M. E. LIPPMANN (1).

Epioxyphénylhydrine. — Le phénate de potassium, chauffé avec de l'épichlorhydrine en solution alcoolique, donne du chlorure de potassium et une huile qu'on peut séparer par l'eau et qui se solidifie après avoir été chauffée à 200°. On la purifie par expression et par cristallisation dans l'alcool, d'où elle se sépare en prismes. Ce corps a pour composition $\text{C}_6\text{H}_3(\text{C}^6\text{H}^5\text{O})(\text{CH}.\text{O}.\text{CH}^2)$.

Action du brome sur le phénétholsulfite de potassium. — Lorsqu'on ajoute du brome au phénétholsulfite de potassium en solution aqueuse (2), jusqu'à ce qu'il ne soit plus décoloré, il se sépare des cristaux qui sont imprégnés d'un produit huileux. Ce dernier peut être enlevé par l'éther. Les cristaux, qu'on peut aussi isoler par recristallisation dans l'eau, sont le sel de potassium de l'acide phénétholsulfureux bromé $\text{C}^6\text{H}^3\text{Br}(\text{OC}^2\text{H}^5)\text{SO}^3\text{K}$, qui peut servir à préparer les autres sels.

Sel d'argent, $\text{C}^6\text{H}^3\text{Br}(\text{OC}^2\text{H}^5)\text{SO}^3\text{Ag}$. Lamelles brillantes solubles dans l'eau bouillante. Le *sel de plomb* $[\text{C}^6\text{H}^3\text{Br}(\text{OC}^2\text{H}^5)\text{SO}^3]^2\text{Pb}$ est en lamelles moins solubles, ainsi que le *sel de baryum*. Le *sel de calcium* cristallise en aiguilles perdant de l'eau de cristallisation à 160°.

L'*acide bromophénétholsulfureux* $\text{C}^6\text{H}^3\text{Br}(\text{OC}^2\text{H}^5)\text{SO}^3\text{H} + 4\text{H}^2\text{O}$ se sépare à l'état d'une huile cristallisable par l'addition d'acide sulfurique à la solution aqueuse du sel de potassium à laquelle on a ajouté de l'éther. Il est déliquescant, insoluble dans l'éther et dans l'alcool.

(1) *Sitzungsberichte der Akademie zu Wien*, t. LXII, p. 605. — *Zeitschrift für Chemie*, t. VII, p. 284 (1871), n° 9.

(2) *Bulletin de la Société chimique*, t. XII, p. 219.

Le produit huileux, obtenu par l'action du brome sur le phénéthol-sulfite de potassium, est soluble dans l'éther et se concrète après l'évaporation de celui-ci en tables prismatiques obliques; c'est le *diébromophénéthol* $C^6H^3Br^2(OC^2H^5)$.

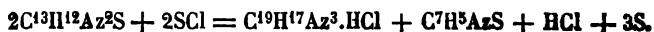
Phénéthol monobromé. — La bromuration directe du phénéthol ne donne que peu de produit, car l'action est trop énergique. Il vaut mieux traiter par l'iodure d'éthyle à 170° le sel potassique du phénol monobromé. Le produit, traité par l'eau et distillé, bout à 233°; il est accompagné d'autres composés. On n'a pas réussi à obtenir un dérivé éthylé en traitant par le sodium un mélange de bromophénéthol et de bromure d'éthyle; il se forme une combinaison de sodium, bleue et explosive.

Action du chlorure de soufre sur l'aniline en présence du sulfure de carbone, par MM. Ad. CLAUS et W. KBALL (1).

Dans un travail antérieur, les auteurs avaient décrit l'action du chlorure de soufre sur l'aniline. Pour modérer la réaction, ils avaient dissous l'aniline dans le sulfure de carbone, et avaient cru dans ces conditions observer la formation de nouveaux corps sulfurés. Molécules égales de chlorure de soufre et d'aniline agissent l'une sur l'autre en deux phases : dans la première, deux molécules de chlorure de soufre agissent à la fois sur 4 mol. d'aniline et sur 1 moléc. de sulfure de carbone, en donnant de la sulfofocarbanilide, du chlorhydrate d'aniline et du soufre :



Dans la seconde phase, le reste du chlorure de soufre agit sur la sulfofocarbanilide en donnant de la triphénylguanidine et de l'essence de moutarde sulfurée :



Cette réaction a été vérifiée directement.

**Sur la thianiline et la thietolmidine,
par MM. V. MERZ et W. WEITH (2).**

Nous avons déjà rendu compte de la première partie de ce travail(3). Nous extrayons du mémoire complet ce qui n'a pas été consigné dans notre premier extrait.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. iv, p. 99 (1871), n° 2.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. iv, p. 384 (1871), n° 7.

(3) *Bulletin de la Société chimique*, t. xv, p. 106 (1871).

Le chlorhydrate de thianiline renferme $C^{12}H^{12}Az^3S, 2HCl + 2H^2O$, mais il perd facilement une partie de son eau. Chauffé à 200° , il dégage de l'acide chlorhydrique, donne un sublimé de chlorhydrate d'aniline et laisse une résine sulfurée.

Le chloroplatinate $C^{12}H^{12}Az^3S, 2HCl, PtCl^4$ se précipite d'une solution concentrée en lamelles jaunes.

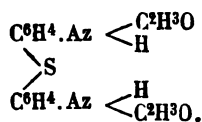
L'oxalate $C^{12}H^{12}Az^3S, H^2C^2O^4$ est en fines aiguilles incolores, peu solubles dans l'eau bouillante.

La thianiline forme aussi des sels monacides. Le chlorhydrate $C^{12}H^{12}Az^3S, HCl + 2H^2O$ n'a été obtenu qu'une fois, accidentellement, en larges aiguilles peu solubles dans l'eau froide et se dédoublant par l'eau bouillante en base libre et en chlorhydrate normal.

Le sulfate basique a déjà été décrit; il se comporte comme le sel précédent avec l'eau.

La thianiline est un composé très-stable : à 200° , l'acide chlorhydrique concentré est sans action sur elle; à 300° , il ne la décompose que lentement en donnant du chlorhydrate d'aniline et une résine sulfurée, renfermant 34,59 % de soufre (une trithianiline en exigerait 33,70 %). La potasse alcoolique à 200° et même la potasse en fusion, à 250° , sont sans action sur la thianiline. L'hydrogène naissant est également sans action. L'acide azotique concentré la dissout avec une coloration verte; si l'on chauffe, il se dégage des torrents de vapeurs rouges; il se forme de l'acide sulfurique et de l'acide picrique; une partie du soufre reste uni à de la matière organique.

Le chlorure d'acétyle, ajouté à une solution de thianiline dans la benzine, fournit une bouillie cristalline; on fait recristalliser dans l'alcool les cristaux exprimés et lavés à l'eau. Ces cristaux sont la *thiacétanilide* :

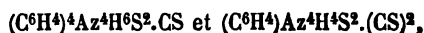


On l'obtient plus facilement par l'ébullition prolongée de la thianiline avec l'acide acétique cristallisable. La solution acide se prend par le refroidissement en une bouillie cristalline.

La thiacétanilide se dissout facilement dans l'alcool bouillant, mais elle est peu soluble dans l'alcool froid, dans l'éther et dans l'eau. Elle cristallise dans l'alcool en aiguilles aplaties, fusibles à $213^{\circ}5-215^{\circ}$. L'acide sulfurique étendu et bouillant la dédouble.

Thiosulfocarbanilide. La thianiline, chauffée en solution alcoolique

avec du sulfure de carbone, donne un dégagement d'hydrogène sulfuré et un précipité floconneux jaunâtre qui met quelques jours à se déposer entièrement. Ce précipité fut lavé à l'alcool, à l'éther, et enfin au sulfure de carbone bouillant, dans lesquels il est à peu près insoluble. La composition de ce précipité montre que c'est un mélange de deux dérivés sulfocarbonés :



pour lesquels l'auteur donne des formules de structure. Ce précipité est cristallin, fusible en se décomposant; l'acide chlorhydrique bouillant le décompose lentement.

Produits résineux de la sulfuration de l'aniline. — Dans la préparation de la thianiline, il se produit des quantités considérables de produits résineux sulfurés. Ceux-ci, purifiés par des lavages à l'acide chlorhydrique étendu et bouillant, constituent une masse noir verdâtre, dure et cassante à froid. Cette résine se dissout dans HCl concentré et bouillant, et cette solution est précipitée par l'eau et plus complètement par l'ammoniaque. Le dosage du soufre a conduit au nombre 20,87 et la formule de la thianiline sulfurée en exige 20,78. Cette proportion de soufre reste constante si l'on répète plusieurs fois le traitement ci-dessus; en outre, le dosage de l'hydrogène et du carbone donne aussi des résultats constants; les auteurs en concluent que la résine constitue un produit défini $\text{C}^{24}\text{H}^{32}\text{Az}^4\text{S}^2$, résultant de l'action du soufre sur la thianiline :



Thiotoluidine. — La sulfuration de la toluidine est encore plus facile que celle de l'aniline, aussi ne faut-il chauffer qu'à 140°. Il se forme de la thiotoluidine et une résine sulfurée. On enlève la base par l'acide chlorhydrique, et on la purifie par plusieurs cristallisations du chlorhydrate, d'abord dans de l'eau acidulée, puis dans l'alcool. La base, libre, se précipite par l'addition d'un alcali à la solution du chlorhydrate. Elle est soluble dans l'éther et dans l'alcool, fort peu dans l'eau bouillante; elle cristallise dans l'alcool en lamelles incolores ressemblant à la naphthaline; elle est sans odeur et sans saveur, neutre aux réactifs colorés, fusible à 103°. Chauffée fortement, elle dégage des vapeurs irritantes et se décompose comme la thianiline. Son analyse conduit exactement à la formule $\text{C}^{14}\text{H}^{16}\text{Az}^2\text{S}$.

La thiotoluidine forme des sels diacides, à réaction acide, cristallisables, décomposables par une grande quantité d'eau.

Chlorhydrate $\text{C}^{14}\text{H}^{16}\text{Az}^2\text{S}, 2\text{HCl}$. Ce sel est anhydre et cristallise dans

l'eau en longs prismes incolores et brillants. Le chlorure platinique donne dans sa solution un précipité de fines aiguilles jaunes du *chloro-platinate* $C^{14}H^{16}Az^2S.2HCl.PtCl^4$.

Sulfate $C^{14}H^{16}Az^2S.H^2SO^4$. Précipité anhydre, d'un blanc brillant, obtenu en neutralisant par l'acide sulfurique la solution alcoolique de la base. L'eau le décompose en partie; mais en présence d'un excès d'acide, il cristallise en aiguilles, groupées comme la wavellite, et renfermant $2H^2O$.

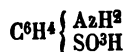
La thiotoluidine en solution acide donne, avec les agents oxydants (chlorure ferrique, bichromate, etc.), une coloration jaune, puis brune, et enfin un précipité floconneux foncé.

Les auteurs terminent en citant quelques expériences sur la sulfuration de la benzine. Une expérience faite directement avec du soufre bouillant a donné un peu de H^2S et une petite quantité d'une huile à odeur de marcaptan. Le sulfure de phosphore agit plus énergiquement, mais le produit paraît toujours être phosphoré (thiophosphate de phényle?).

De la vapeur de benzine, dirigée sur du sulfure d'antimoine chauffé au rouge, donne de l'hydrogène sulfuré, une très-petite quantité d'une huile à odeur sulfurée, et un corps aromatique qui n'est autre que le diphényle.

Sur l'acide sulfanilique, par MM. E. ADOR et V. MEYER (1).

M. Meyer a fait voir que, dans la substitution des amines aromatiques par Cl, Br, I, AzO^2 , ces éléments ou ces radicaux viennent occuper la position voisine du groupe AzH^2 . Il était intéressant de rechercher quelle position viendrait occuper le groupe SO^3H dans une semblable amine; c'est pourquoi les auteurs ont entrepris l'étude de l'acide sulfanilique



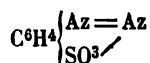
au point de vue de sa constitution.

Pendant le cours de ces recherches, M. Buff a publié un travail dans lequel il fait voir qu'il se forme deux acides toluidine-sulfureux isomériques par l'action de l'acide sulfurique sur la toluidine cristallisée (1,4); dans l'un de ces deux acides, le groupe SO^3H doit occuper une position voisine de AzH^2 , dans l'autre il doit être séparé par un atome d'hydrogène. Toujours est-il que le groupe AzH^2 agit d'une manière moins attractive sur SO^3H que sur Cl, Br, I, AzO^2 .

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 5 (1871), n° 1.

D'après différentes autres considérations, il était probable que dans l'acide sulfanilique les groupes AzH_2 et SO_3H occupent des positions voisines; l'expérience a montré malgré cela qu'il n'en est pas ainsi.

L'acide sulfanilique a été obtenu en beaux cristaux brillants, se décolorant par le charbon, en faisant cristalliser dans l'eau bouillante le produit de l'action de 2 p. d'acide sulfurique fumant, ajouté peu à peu, sur 1 p. d'aniline. Cet acide fut transformé en combinaison diazoïque



et celle-ci en acide bromophénylsulfureux par l'action de l'acide bromhydrique. Le sel de potassium de cet acide bromophénylsulfureux donnant de l'acide téréphtalique par l'action du cyanure de potassium, et l'acide téréphtalique offrant les chaînes latérales dans les positions 1,4, il doit en être de même de l'acide sulfanilique. Mais comme il était possible qu'il y eût eu une transposition moléculaire, idée d'autant plus plausible que l'acide bromophénylsulfureux n'avait pas pu être obtenu cristallisé, ce qui a lieu pour l'acide 1,4 de M. Cooper, les auteurs ne s'en sont pas tenus à cette expérience. Ils ont aussi transformé l'acide sulfanilique en bihydroxybenzine.

Le sel potassique de l'acide bromophénylsulfureux, dérivé de l'acide sulfanilique, fut fondu avec le double de son poids de potasse. Le produit fondu, dissous dans l'eau et acidulé, fut privé d'acide sulfureux par l'ébullition, puis agité avec de l'éther. La solution éthérée abandonna par l'évaporation une masse sirupeuse brune, cristallisable, formée de *résorcine*, sans mélange de produits isomériques. Son analyse fournit exactement les mêmes résultats conduisant à la formule d'une bihydroxybenzine.

La *résorcine* possédant une structure analogue à celle de l'acide téréphtalique, c'est-à-dire avec les positions 1,4, on arrive ainsi au même résultat relativement à la structure de l'acide sulfanilique.

Lorsqu'on traite l'acide sulfanilique par le chromate de potasse et l'acide sulfurique, l'odeur de la quinone devient manifeste et la solution se colore en violet foncé; une grande partie du produit est brûlée avec un abondant dégagement de gaz. A la distillation avec l'eau il passe un produit ressemblant à s'y tromper à la quinone, mais fondant à 60° et non à 115°.

Ce n'était donc pas de la quinone, pas plus que de la toluquinone,

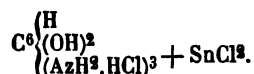
qui aurait pu provenir d'une impureté. On l'a néanmoins traité comme pour obtenir l'hydroquinone, et l'on a obtenu des croûtes incolores. Celles-ci, oxydées de nouveau, donnent alors la quinone ordinaire, fusible à 111° (au lieu de 115°). Les auteurs n'expliquent pas ces dernières réactions.

Sur l'acide oxypicrique ou styphnique,
par **M. J. SCHREDER** (1).

L'auteur expose ainsi le résultat de ses recherches sur cet acide :

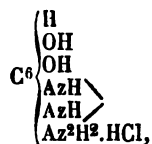
1° L'acide oxypicrique est identique avec l'acide trinitrorésorcique.

2° Il est facilement réduit par l'étain et l'acide chlorhydrique en donnant un sel bien cristallisé,



Ce sel double, traité par l'hydrogène sulfuré, donne le chlorhydrate de la combinaison triamidée.

3° Les agents oxydants transforment ce chlorhydrate en une combinaison analogue au chlorhydrate d'azotriamidophénol



qui cristallise en belles aiguilles rouge de sang.

4° L'ammoniaque transforme cette combinaison en un dérivé azotriamidé pur, se présentant en aiguilles vertes, à éclat métallique.

5° L'extrait de bois de sapin, la matière première la plus avantageuse pour la préparation de l'acide oxypicrique, donne de la résorcine par l'action de la potasse en fusion. Il se produit en même temps un acide cristallisable donnant avec le chlorure de fer une coloration rouge caractéristique.

Recherches sur l'orcine, par M. J. STENHOUSE (2).

Dérivés nitrés de l'orcine. M. de Luynes, comme M. Schunck, n'ont obtenu par l'action de l'acide nitrique sur l'orcine que de l'acide oxalique et des produits résineux. Cependant, si l'on introduit de l'orcine

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. iv, p. 161 (1871), n° 3. — *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. clviii, p. 244. Mai 1871.

(2) *Chemical News*, t. xxiii, p. 193 et 230. — *Zeitschrift für Chemie*, t. vii, p. 227 (1871), n° 8.

incolore et pulvérisée dans de l'acide nitrique concentré, entouré d'un mélange réfrigérant, il s'y dissout sans production de vapeurs nitreuses. Si l'on verse ensuite cette solution dans de l'acide sulfurique concentré et froid, le mélange devient jaune et il se sépare de la *nitrorcine* peu soluble dans l'acide sulfurique; en versant le mélange dans beaucoup d'eau froide, la *nitrorcine* achève de se déposer à l'état d'une poudre cristalline jaune et brillante. L'opération réussit bien en ajoutant peu à peu à 40^{cc} d'acide nitrique de 1,45 de densité, refroidi à -10°, 6 gr. d'*orcine* dissous dans 6^{cc} d'eau bouillante, laissant refroidir cette solution vers 50° et agitant sans cesse. On verse ensuite la solution nitrique brune dans 120^{cc} d'acide sulfurique froid, et, après 15 à 20 minutes, dans 300^{cc} d'eau à laquelle on ajoute 400 gr. de glace. On obtient ainsi 150 % de *nitrorcine*. On la fait cristalliser en la dissolvant, après lavage à l'eau froide, dans 40 p. d'eau bouillante. Elle forme alors de longues aiguilles jaunes, peu solubles dans l'eau froide et précipitables de leur solution aqueuse par l'addition d'un acide fort. Elle est soluble dans l'alcool et dans la benzine bouillante, moins bien dans l'éther et dans le chloroforme. Elle colore la peau en jaune, est sans saveur, un peu volatile vers 100°, fusible à 162° en se décomposant bientôt avec une légère explosion. L'acide azotique chaud la dissout avec formation d'acide oxalique. Avec le chlorure de chaux, à froid, elle donne de la chloropicrine. Sa solution aqueuse est colorée en brun par le chlorure ferrique; le sous-acétate de plomb la précipite complètement. L'analyse de ce composé montre que c'est la *trinitrorcine* $C^7H^3(AzO^2)^3O^3$. C'est un acide énergique, qui se distingue de l'acide picrique par la plus grande solubilité de ses sels.

Le *sel de potassium* $C^7H^3(AzO^2)^3O^3K^3$ forme de fines aiguilles d'un orange foncé, solubles dans l'eau bouillante; il en est de même du sel de sodium. Le *sel ammoniacal* est jaune foncé, facilement soluble dans l'eau, moins bien dans l'alcool, et cristallise en aiguilles soyeuses. Le *sel de baryum* $C^7H^3(AzO^2)^3O^3Ba + 3H^2O$ est en aiguilles brillantes jaunes, perdant leur eau à 100° en devenant oranges. Le *sel de calcium* est en aiguilles très-solubles dans l'eau bouillante, peu solubles dans l'alcool bouillant et s'en déposant à l'état de gelée. Le *sel de magnésium* est soluble dans l'eau froide, moins soluble dans l'alcool. Le *sel de plomb*



est un précipité cristallin insoluble dans l'eau froide et dans l'alcool. Le *sel de cuivre* cristallise difficilement, en petites aiguilles rouge-

brun, solubles dans l'eau froide et dans l'alcool, précipitables par l'alcool. Le *sel de zinc*, également soluble, est en aiguilles jaunes. Le *sel d'argent* $C^7H^3(AzO^3)^3O^2Ag^2$ est un peu soluble dans l'eau bouillante, la solution se prend en gelée par le refroidissement; une ébullition prolongée le décompose.

L'*éther* $C^7H^3(AzO^3)^3O^2.(C^2H^5)^2$, obtenu par le sel d'argent et l'iodure d'éthyle, cristallise dans l'alcool en aiguilles jaunes, fusibles à 61°5, facilement solubles dans l'alcool bouillant. L'*éther méthylique* fond à 69°5.

Trinitrorésorcine (1) $C^6H^3(AzO^3)^3O^2$. On l'obtient comme la trinitrorcine; elle est en lamelles d'un jaune plus pâle, fusible à 175°5, et est un peu plus soluble (1 p. dans 156 p. d'eau à 14°); mais l'addition d'un acide la rend presque insoluble.

Le *sel de baryum* $C^6H(AzO^3)^3O^2Ba + 3H^2O$ forme de petites lames rhomboïdales jaune clair, plus solubles que la combinaison barytique de la trinitrorcine. Ce sel ne perd pas son eau à 100°; lorsqu'on le chauffe sur une lame de platine, il devient d'abord orange, puis détone avec tant de violence que la lame de platine est percée. Le *sel de plomb* est en aiguilles jaunes peu solubles dans l'eau, assez solubles dans l'acide acétique. Le *sel d'argent* $C^6H(AzO^3)^3O^2Ag^2$ cristallise dans l'eau bouillante en aiguilles d'un brun jaunâtre.

Trinitro-β-orcine. La β-orcine $C^8H^{10}O^2$ donne de même une substance jaune qui paraît être un produit nitré.

Dérivés chlorés de l'orcine. M. de Luynes a obtenu la *trichlororcine*, fusible à 159°, par l'action du chlorate de potasse et de l'acide chlorhydrique sur l'orcine. On obtient le dérivé *pentachloré* $C^7H^3Cl^5O^2$ en ajoutant une solution concentrée d'orcine à un mélange d'hydrate de chlore et d'eau; le dérivé chloré se dépose par le repos à l'état d'une masse cristalline blanche. On peut l'obtenir en prismes volumineux transparents, fusibles à 120°5 et décomposables par une ébullition prolongée avec l'eau. La pentachlororcine se produit aussi en même temps que la trichlororcine par l'action du chlorate de potasse. Mise en digestion avec de l'acide iodhydrique et du phosphore, on obtient par la distillation une huile cristallisable par le refroidissement. Ce nouveau produit, soluble dans l'alcool, précipitable par l'eau, est cristallisable en longues aiguilles incolores, présentant la composition de la *trichlororcine*; mais elle doit être différente de celle de

(1) D'après M. Schreder (voyez l'article précédent) ce composé serait identique avec l'acide oxypicrique.

M. de Luynes, car elle fond déjà à 123°. Elle est soluble dans les alcalis et précipitable par les acides.

Lorsqu'on ajoute une solution chlorhydrique d'orcine à une solution étendue de chlorure de chaux, il se dégage du chlore et la solution se trouble. Après quelque temps, il s'en sépare un corps cristallin, qu'on peut obtenir en prismes volumineux. Ce corps, fusible à 140°5, renferme $C^7H^3Cl^{15}O^2.HClO$.

Action du chlore sur la résorcine. Par l'action de l'hydrate de chlore, il ne se forme que des produits incristallisables. L'auteur a obtenu, par l'action du chlorate de potasse et de l'acide chlorhydrique, des prismes incolores, fusibles à 92°5, qu'il regarde comme de la pentachlororésorcine $C^6HCl^{15}O^2$.

Sur les acides sulfoconjugués de l'orthobromotoluol,
par M. E. WROBLEWSKY (1).

L'auteur a montré précédemment (2) que par la bromuration de l'orthobromotoluol le second atome de brome n'occupe pas la position *para*; il a voulu déterminer la position qu'y occuperaient d'autres corps.

L'acide sulfurique fumant s'unit au bromotoluol; il faut d'abord refroidir le mélange; mais finalement on chauffe au bain-marie. Par la saturation par la baryte, on obtient *trois* sels barytiques assez faciles à séparer par cristallisation.

Le sel α $(C^7H^6BrSO^3)^2Ba + H^2O$, qui forme les 25 % du mélange, cristallise en petits prismes. 1000 p. d'eau à 19° dissolvent à 5,28 de ce sel. Le sel de potassium α est en beaux prismes. Fondu avec de la potasse, il fournit de l'acide salicylique et constitue donc l'orthobromocrésyl-métasulfite. M. Vogt avait obtenu le même résultat avec le parachlorocrésylsulfite de potassium; ce qu'il expliquait en admettant que dans son acide



le groupe CH^2SO^3H est remplacé par CO^2H , et le chlore par HO ; l'auteur pense que M. Vogt avait à faire à l'acide *parachlorocrésyl-métasulfureux*



(1) *Zeitschrift für Chemie*, t. VII, p. 6 (1871), n° 1.

(2) *Bulletin de la Société chimique*, t. XIV, p. 296.

dans lequel SO^3H est remplacé par HO , et le chlore par l'hydrogène, tandis que le méthyle devient CO^2H .

Le sel de baryum β $2[(\text{C}^7\text{H}^6\text{BrSO}^3)^2\text{Ba}] + 3\text{H}^2\text{O}$, qui est le plus abondant, cristallise en lamelles brillantes. 1,000 p. d'eau à 19° dissolvent 14,52 p. de ce sel. Le sel de plomb β est en prismes volumineux, renfermant $3\text{H}^2\text{O}$.

Le sel de calcium β , avec $5/2 \text{H}^2\text{O}$, est en belles lames prismatiques. Le sel de potassium β est en grandes lames brillantes. Fondu avec de la potasse, il donne également beaucoup d'acide salicylique; c'est donc aussi un orthobromocrésyl-métasulfite.

Le sel de baryum $2[(\text{C}^7\text{H}^6\text{BrSO}^3)^2\text{Ba}] + 5\text{H}^2\text{O}$, qui ne se produit qu'en petite quantité, cristallise en aiguilles. 1000 p. d'eau à 19° en dissolvent 32,48 p. Le sel potassique ne donne pas d'acide salicylique par sa fusion avec de la potasse; il ne peut donc donner dans ce cas que de l'acide oxy- ou paroxybenzoïque.

L'acide β ne paraît donner qu'un seul acide nitré, dont le sel barytique $2[(\text{C}^7\text{H}^5\text{Br}(\text{AzO}^2)\text{SO}^3)^2\text{Ba}] + 7\text{H}^2\text{O}$ cristallise en aiguilles; le sel de plomb, soluble dans l'eau bouillante, cristallise en prismes renfermant $3\text{H}^2\text{O}$; le sel de calcium $2[(\text{C}^7\text{H}^5\text{Br}(\text{AzO}^2)\text{SO}^3)^2\text{Ca}] + 9\text{H}^2\text{O}$ cristallise dans l'alcool en prismes volumineux, très-solubles dans l'eau.

Sur l'acide crésylsulfureux dérivé de l'acide bromocrésylsulfureux, par MM. H. HUEBNER et Fr. MUELLER (1).

Le chlorure bromocrésylsulfureux, dont la grande stabilité a déjà été mentionnée (2), se décompose peu à peu à 250° ; à 260° la décomposition est très-énergique. Dans le vide, la distillation de ce chlorure a lieu sans décomposition. Les auteurs espéraient le dédoubler en



Broyé avec du carbonate ammonique, il donne l'amide



soluble dans l'eau bouillante, peu soluble à froid, soluble dans l'alcool et dans l'éther. Elle cristallise dans l'eau en longues aiguilles incolores fusibles à $133-134^\circ$. Elle bout à 290° en se décomposant, avec mise en liberté d'acide sulfureux.

Dans l'espoir d'obtenir un acide crésylsulfureux pur, le bromo-crésylsulfite de sodium, en solution aqueuse, fut traité par l'amalgame

(1) *Zeitschrift für Chemie*, t. VII, p. 14 (1871), n° 1.

(2) *Voy. Bulletin de la Société chimique*, t. XV, p. 117.

de sodium. Après 6 jours, tout le brome était précipitable à l'état de bromure d'argent. La solution alcaline fut neutralisée par de l'acide sulfurique et amenée à cristallisation de manière à séparer la majeure partie du sulfate de soude; les eaux mères furent desséchées et le résidu sec mélangé avec PCl_5 pour obtenir le chlorure de l'acide formé. Ce chlorure fut ensuite chauffé à 130° avec de l'eau, et la solution évaporée au bain-marie (à 110°) dans un courant d'air pour chasser tout l'acide chlorhydrique. On obtint ainsi un résidu sirupeux brunâtre, cristallisant par le refroidissement.

Le sel de baryum de cet acide $(\text{C}^6\text{H}^4\text{CH}^3\text{SO}_3)^2\text{Ba} + 2\text{H}_2\text{O}$ s'obtient à l'état d'une poudre cristalline. Le sel de calcium, plus soluble à froid qu'à chaud, se sépare en lames brillantes lorsqu'on chauffe sa solution alcoolique saturée à froid.

Le sel de plomb est très-soluble dans l'eau et dans l'alcool. Sa solution alcoolique, additionnée d'éther, le laisse déposer en petites tables brillantes. Il renferme $2\text{H}_2\text{O}$ qu'il perd à 136° ; sec, il est très-hygroscopique.

Le sel de sodium $\text{C}^6\text{H}^4\text{CH}^3\text{SO}_3\text{ONa} + 1/2\text{H}_2\text{O}$ cristallise dans l'alcool absolu en grandes lames brillantes. Il en est de même du sel de potassium, qui est très-beau.

Le chlorure crésylsulfureux $\text{C}^6\text{H}^4\text{CH}^3\text{SO}_2\text{Cl}$ pur est un liquide limpide, insoluble dans l'eau, d'une odeur pénétrante; il ne se concrète pas à -10° . L'eau à 130° le décompose facilement. Réduit par l'étain et l'acide chlorhydrique, il donne le sulfhydrate $\text{C}^6\text{H}^4\text{CH}^3\text{SH}$ qui forme un liquide limpide, très-réfringent, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, attaquant la peau. Ce sulfhydrate dissout le soufre et l'iode; il forme des combinaisons métalliques. Une ébullition de quelques jours avec de l'acide azotique étendu le transforme en bisulfure



qui forme une huile encore liquide à -12° , insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther et le xylène, bouillant vers 150° en se décomposant.

L'amide $\text{C}^6\text{H}^4\text{CH}^3\text{SO}_2\text{.AzH}_2$ obtenue par l'action de l'ammoniaque bouillante sur le chlorure est soluble dans l'eau, surtout ammoniacale, dans l'alcool et dans l'éther. Elle se dépose de sa solution aqueuse en petits cristaux plumeux. Elle fond à $90-91^\circ$.

L'acide crésylsulfureux décrit par les auteurs paraît être l'acide métacrésylsulfureux; la seule différence que présentent ces dérivés avec ceux décrits par d'autres auteurs est celle du point de fusion de l'acide qui, d'après Mlle Wolkow, fond à $153-154^\circ$.

Sur l'orthotoluidine nitrée,
par MM. F. BEILSTEIN et A. KUHLEBERG (1).

Dans la nitrification des dérivés acétiques de la *para*- et de la *méta*-toluidine, le groupe AzO^2 vient occuper la position *ortho* ; il était intéressant de connaître quelle position il viendrait occuper dans l'*ortho*-toluidine.

On obtient l'*ortho*-acétoluide nitrée $\text{C}^7\text{H}^6(\text{AzO}^2).\text{AzH}.\text{C}^2\text{H}^3\text{O}$ en traitant l'*ortho*-acétoluide par de l'acide azotique à 46° B. refroidi, et précipitant par de la neige. Le précipité cristallise dans l'alcool en petits cubes jaunes fusibles à 101-102°, peu solubles dans l'eau bouillante. Décomposée par une quantité équivalente de potasse alcoolique, elle donne la *nitro*-*ortho*-toluidine $\text{C}^7\text{H}^6(\text{AzO}^2).\text{AzH}^2$, cristallisable dans l'eau en fines aiguilles jaunes, fusibles à 133-134°. Les sels de cette base nitrée sont peu stables. Transformée en combinaison diazoïque, celle-ci donne, par l'action de l'alcool, du *méta*-nitro-toluène pouvant fournir la *méta*-toluidine liquide.

Ce résultat est d'accord avec les faits observés par M. Huebner sur la nitrification des *acides para*- et *méta*-chlorobenzoïque, dans lesquels AzO^2 vient occuper la position *ortho*, tandis que l'acide orthobromobenzoïque fournit l'*acide méta*-nitré. De plus, les recherches de M. Huebner rendent probable la formation de deux dérivés nitrés isomères, ce qu'il n'a pas été possible de vérifier, faute de matière.

Sur les toluylène-diamines isomériques,
par MM. F. BEILSTEIN et A. KUHLEBERG (2).

1. *Para-méta*-toluylène-diamine p.m. $\text{C}^7\text{H}^6(\text{AzH}^2)^2$. Elle a été décrite par M. A.-W. Hofmann, en 1861, et se forme par réduction du dinitrotoluène. Elle fond à 99° et bout à 280°. Son *sulfate*



cristallise dans l'eau en longs prismes brillants, se colorant facilement en rouge ; il se précipite à l'état cristallin par l'addition d'alcool à sa solution aqueuse. L'eau, à 19°5, en dissout 5,58 0/0. Ce sel ne fournit pas de composé quinonique par l'action du manganèse et de l'acide sulfurique.

2. *Para*-*ortho*-toluylène-diamine, p.o. $\text{C}^7\text{H}^6(\text{AzH}^2)^2$. S'obtient par réduction de la paratoluidine nitrée par l'étain et l'acide chlorhydrique.

(1) *Zeitschrift für Chemie*, t. VII, p. 99 (1871), n° 4.

(2) *Zeitschrift für Chemie*, t. VII, p. 134 (1871), n° 5.

La base libre bout à 265° et distille en lamelles blanches fusibles à 88°, assez solubles dans l'eau, surtout à 100°. La solution aqueuse se colore rapidement. Le *chlorhydrate* cristallise en longues aiguilles. Le *sulfate* renferme 1 1/2 H₂O et se précipite, par l'addition d'alcool à sa solution aqueuse, en paillettes blanches et nacrées. L'eau, à 19°, en dissout 9,29 0/0.

Cette base est plus oxydable que la précédente; il en est de même pour ses sels.

3. *Méto-ortho-toluyène-diamine* m.o.C⁷H⁶(AzH²)². On l'obtient par réduction de la métatoluidine nitrée. Le *chlorure* stanneux double cristallise en tables jaunâtres C⁷H⁶(AzH²)².2HCl.SnCl². La base de ce sel, mise en liberté, est cristallisable, fusible à 80°, et bout sans altération à 270°. Elle est encore plus oxydable à l'air que les précédentes et se colore en bleu foncé.

Le *sulfate* C⁷H⁶(AzH²)².H²SO⁴ est anhydre, pulvérulent, peu soluble dans l'eau froide, plus soluble dans l'eau bouillante, mais ne s'en déposant pourtant pas par le refroidissement, mais seulement par l'addition d'alcool. L'eau, à 44°, en dissout 0,84 0/0.

**Sur quelques dérivés de la métatoluidine,
par M. E. WROBLEWSKI (1).**

Pour séparer la métatoluidine contenue dans la toluidine brute, l'auteur chauffe celle-ci pendant seize heures, au réfrigérant ascendant, avec la quantité théorique d'acide acétique cristallisable. La majeure partie du produit cristallise par le refroidissement; mais une partie pourtant de la toluidine reste libre et peut être distillée. Si l'on soumet cette toluidine au même traitement, la solidification n'a lieu qu'après trois jours et le produit solidifié est de la *métacétoluide pure*.

Bromacétoluide, C⁷H⁶Br(AzH.C²H³O). La métacétoluide est plus facilement attaquée par le brome, en présence de l'eau, que la paracétoluide; il ne se forme que peu de produit résineux. Le produit bromé cristallise en longues aiguilles brillantes, fusibles à 156-157°, facilement solubles dans l'alcool et dans l'eau bouillante. On l'obtient également pur par l'action du chlorure d'acétyle sur la bromotoluidine.

Bromotoluidine. Elle se forme facilement lorsqu'on décompose la bromacétoluide par la potasse alcoolique. Elle se solidifie complètement lorsqu'on la distille avec l'eau, et cristallise en octaèdres volumineux. Elle fond à 57° et bout, en se décomposant, à 240°.

(1) *Zeitschrift für Chemie*, t. VII, p. 185 (1871), n° 5.

Le *chlorhydrate* $C^7H^6Br.AzH^3.HCl$ cristallise dans l'eau en prismes incolores et nacrés, solubles dans l'alcool. L'acide chlorhydrique précipite ce sel de sa solution aqueuse. Il se sublime comme le sel ammoniac. Le *sulfate* cristallise en lamelles nacrées, avec $1 \frac{1}{2} H^2O$. L'*azotate* cristallise dans l'eau en longues aiguilles rougeâtres, fusibles à 183° , en s'altérant. L'eau, à 17° , en dissout 4,92 0/0.

L'*azotate*, décomposé par l'acide azoteux, fournit l'*orthobromotoluène* bouillant à 182° , et par l'acide chromique, de l'acide orthobromobenzoïque fusible à 153° .

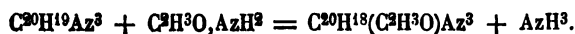
Ortho-méta-dibromotoluène $C^7H^6Br^2$. Il a été obtenu en décomposant par l'alcool absolu le perbromure $C^7H^6BrAzBr^2$ dérivé de la bromotoluidine. Il ne se solidifie pas à -20° et bout à 237° . Il donne un dérivé nitré, cristallisable en aiguilles et fusible à $87^\circ 5$, et fournissant une *bibromotoluidine* en prismes soyeux, fusibles à 83° . Ces dérivés sont parfaitement identiques avec ceux du dibromotoluène obtenu par bromuration de l'ortho-bromotoluène; par cette bromuration, le brome vient donc occuper la position *méta*.

Dibromo-métatoluidine $C^7H^5Br^2(AzH^3)^m$. S'obtient par l'action de 4 atomes de brome (entraîné par un courant d'air) sur la solution aqueuse de chlorhydrate de métatoluidine. La réaction est plus énergique qu'avec la paratoluidine. La base, mise en liberté et distillée avec la vapeur d'eau, cristallise en aiguilles nacrées solubles dans l'alcool, fusibles à 50° . Elle ne se combine pas aux acides. Elle est isomérique avec les trois bibromotoluidines décrites précédemment.

Orthobromo-méta-crésol $C^7H^6Br(OH)^m$. Il se forme par l'action de l'acide azoteux sur l'ortho-bromo-métatoluidine. Il cristallise en longues et belles aiguilles d'un jaune d'or, peu solubles dans l'alcool, presque point dans l'eau; sa solution aqueuse est colorée en vert par le chlorure ferrique. Il fond à $88^\circ 5$, et ne bout pas sans décomposition.

Sur la monacétorosaniline, par M. C. BECHERHINN (1).

Ce composé a été obtenu par l'action de l'acétamide sur le chlorhydrate de rosaniline; il se forme en même temps de l'ammoniaque :



On chauffe 200 gr. de fuchsine avec 40 gr. d'acétamide, à $180-185^\circ$, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'ammoniaque; on sépare par l'eau

(1) *Sitzungsberichte der Akademie zu Wien*, t. LXII, p. 412. — *Zeitschrift für Chemie*, t. VII, p. 285 (1871), n° 9.

la fuchsine non attaquée, on dissout dans l'alcool, et en ajoutant ensuite de l'acide chlorhydrique aqueux à la solution alcoolique, on en précipite le chlorhydrate d'acétorosaniline, qu'on purifie par une seconde précipitation.

Le chlorhydrate d'acétorosaniline est une poudre d'un brun chocolat, insoluble dans l'eau et dans l'éther, soluble dans l'alcool avec une coloration rouge différente de celle de la fuchsine. Il renferme



Déposé par évaporation de sa solution alcoolique, il est bronzé, doué d'un éclat métallique, et d'un bleu foncé par transparence. Il est précipité par l'acide chlorhydrique étendu; l'acide concentré le colore en vert. La base libre $\text{C}^{20}\text{H}^{16}(\text{C}^2\text{H}^3\text{O})\text{Az}^3$ se sépare par l'addition d'un alcali à l'état d'une poudre rouge-brun, se colorant en violet à l'air, mais ne se modifiant pas dans l'hydrogène. L'alcool, le chloroforme, le sulfure de carbone la dissolvent avec une coloration rouge; par contre, elle est insoluble dans l'eau, dans l'éther et dans les alcalis.

Chauffée à 130° avec de la potasse, l'acétorosaniline fournit de la rosaniline et de l'acide acétique. L'amalgame de sodium fournit un produit de réduction jaune, dont le chlorhydrate est soluble dans l'alcool avec une couleur bleu de ciel et précipitable par l'eau. Le sulfure ammonique donne un dérivé analogue, dont le chlorhydrate est violet.

Sur le crésol du goudron de houille, par M. H.-L. BUFF (1).

L'auteur a essayé vainement de retirer du crésol du goudron de houille par des traitements fractionnés par la soude et par précipitations fractionnées de ces solutions alcalines par l'acide chlorhydrique.

Il a fait agir ensuite du chlorure de benzoyle sur les portions ainsi séparées et bouillant d'une manière constante entre 204 et 205°. Il a obtenu une combinaison solide et une liquide. La première a été obtenue en cristaux blancs, durs et cassants, fusibles à 70-70°,5 et se concrétant à 52°,6; d'après ses propriétés, elle est identique avec le benzoate de paracrésyle, qui fond, d'après MM. Engelhardt et Latschinoff, à 70°. Le crésol, séparé de cette combinaison, fut obtenu incolore, bouillant à 205° et se concrétant dans un mélange réfrigérant; la partie solidifiée ainsi fondait à 34°. C'est du *paracrésol*.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 378 (1871), n° 7.

Le liquide obtenu en même temps que le benzoate paracrésylique solide bout à 360° et se concrète dans un mélange réfrigérant (sulfoeyanate d'ammonium et eau). La potasse alcoolique le dédouble en acide benzoïque et crésol; ce dernier ne peut pas être solidifié. Ce n'est pourtant pas du métacrésol pur, car il fournit de l'acide salicylique par la fusion avec la potasse. De nouvelles expériences feront connaître la nature de ce crésol.

**Sur l'action du trichlorure de phosphore et du brome
sur l'acide benzoïque,**

par MM. A. GEUTHER et A. MICHAELIS (1).

Les auteurs discutent les expériences de M. Wichelhaus sur quelques combinaisons du phosphore (2) et les conclusions qu'il en a tirées relativement à l'atomicité du phosphore, notamment dans l'oxychlorure POCl_3 . Lorsqu'on ajoute peu à peu 2 atomes de brome à un mélange refroidi de 1 mol. de trichlorure de phosphore et de 1 mol. d'eau, on voit le brome disparaître, et il se dégage HBr et HCl . Le résidu, soumis à la distillation fractionnée, fournit de l'oxychlorure bouillant à 110° et de l'oxybromure POBr_3 bouillant à 195° et fusible à 46° :



L'oxybromure se forme ainsi très-facilement, et si l'on introduit un mélange de trichlorure et de brome dans une éprouvette humide, les parois de celles-ci se recouvrent immédiatement de cristaux d'oxybromure de phosphore colorés par du brome. On peut facilement le préparer par ce moyen.

Les auteurs ont fait agir 45 gr. 2 de PCl_3 et 52 gr. 4 de brome sur 40 gr. d'acide benzoïque, comme l'avait fait M. Wichelhaus. En rectifiant les produits de la réaction, il n'en ont pas obtenu bouillant à 135-137°; les seuls produits furent de l'oxychlorure de phosphore, de l'oxybromure de phosphore et du chlorure de benzoyle, ces deux derniers étant très-difficiles à séparer l'un de l'autre. Quant au produit $\text{PCl}_2(\text{OBr})$ signalé par M. Wichelhaus et bouillant à 135-137°, ce n'était, d'après les auteurs, qu'un mélange d'oxybromure et d'oxychlorure.

L'acide acétique se comporte comme l'acide benzoïque :



(1) *Jenaische Zeitschrift*, t. vi, p. 242. — *Zeitschrift für Chemie*, t. vii, p. 158 (1871), n° 5.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, supplém., t. vi, p. 257. — En extrait dans le *Bulletin de la Société chimique*, t. x, p. 396.

Mais il se produit encore accessoirement un produit bouillant à une température élevée, et qui paraît être le chlorure d'un acide acétique bromé; ce produit, comme celui du benzoyle, est difficile à séparer de l'oxybromure, dont il gêne la cristallisation.

Le produit de l'action du brome sur l'essence d'amandes amères, $C^7H^5O.Br$, se dissout complètement, à l'aide d'une douce chaleur, dans l'oxychlorure de phosphore. En chauffant plus fort, la solution brunit et il distille vers 196-200° un produit irritant vivement les yeux. C'est principalement un mélange de chlorure de benzoyle et d'oxybromure de phosphore qu'on peut isoler en partie en le faisant cristalliser par le froid. La réaction peut s'exprimer par l'équation



seulement une portion notable du produit est décomposée avec formation de charbon.

Sur les circonstances de formation de l'acide orthomonobromobenzoïque, par M. L.-H. FRIEDBURG (1).

Le brome, en agissant sur l'acide benzoïque, donne un seul acide monobromé pur, fusible à 155° et fournissant deux acides bromonitrobenzoïques. L'auteur s'est demandé quelle place occuperait le brome dans les composés benzoïques renfermant encore le groupe CO. De la benzamide, fusible à 125° (et non à 115°), fut chauffée à 110° avec une quantité correspondante de brome et de l'eau. Il se forme dans ce cas de l'acide orthomonobromé fusible à 155° et exempt de produits bromés supérieurs. Dans les trois modes de formation de cet acide *ortho*, par le benzoate d'argent, par l'acide benzoïque et par la benzamide, le brome vient donc occuper la même position par rapport à CO.

La présence du groupe CAz dans le benzonitrile pouvait peut-être avoir pour conséquence une autre position du brome.

Le produit de l'action du brome sur le benzonitrile, en tubes scellés, fut traité par la potasse, il se sépara un composé brun, visqueux, qui fournit un précipité cristallin par l'addition d'eau à sa solution alcoolique. Ce composé, difficilement oxydable, renferme un acide fusible à 230-235°. Le groupe CAz, associé au phényle, paraît donc déterminer la formation d'acide *parabromobenzoïque*, comme le fait le groupe CH^3 .

(1) *Zeitschrift für Chemie*, t. VII, p. 65 (1871), n° 3.

Sur l'acide bromosulfobenzoiqne et sur les acides qui en dérivent,
par **M. J. ROETERS** van **LENNEP** (1).

L'*acide orthomonobromosulfobenzoiqne*, obtenu en décomposant le sel de plomb par l'hydrogène sulfuré, cristallise en fines aiguilles déliquescentes. Le *sel de plomb* lui-même se prépare en saturant l'acide brut par du carbonate de plomb, et filtrant à chaud; il se dépose en aiguilles mamelonnées peu solubles dans l'eau et dans l'alcool; il renferme de l'eau de cristallisation ($2\text{H}_2\text{O}$). Le *sel d'argent*



forme des aiguilles blanches peu solubles; il en est de même du *sel de cuivre*, qui est en aiguilles mamelonnées vertes, $\text{C}^6\text{H}^3\text{BrCO}^2.\text{SO}^3.\text{Cu}$.

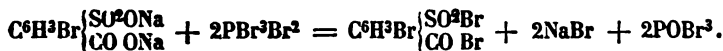
Le *sel de calcium* $\text{C}^6\text{H}^3\text{Br}.\text{CO}^2.\text{SO}^3.\text{Ca} + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ s'obtient de la manière suivante: On traite l'acide bromobenzoiqne fusible à 152° par l'anhydride sulfurique, puis l'on chauffe la solution obtenue jusqu'à expulsion de tout l'anhydride en excès. Le liquide restant, renfermant un grand excès d'acide sulfurique, est alors versé dans de l'eau; l'acide bromobenzoiqne, s'il en reste, se précipite. On neutralise ensuite la solution filtrée par un lait de chaux, on filtre et on évapore. Ce sel de chaux est aisément soluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool, d'où il cristallise à l'état de pureté. Aiguilles microscopiques.

Le *sel de baryum*, soluble dans l'eau et dans l'alcool bouillant, cristallise en faisceaux d'aiguilles, avec $2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. On obtient un sel acide $(\text{C}^6\text{H}^3\text{Br}.\text{CO}^2\text{H}.\text{SO}^2\text{O})^2\text{Ba} + \text{H}_2\text{O}$, en petites aiguilles, en faisant cristalliser le sel neutre dans l'acide chlorhydrique.

Le *sel de magnésium* forme de petites aiguilles solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool. Le *sel de sodium* est en aiguilles.

Le *sel acide de sodium*, $\text{C}^6\text{H}^3\text{Br}.\text{CO}^2\text{H}.\text{SO}^2\text{ONa}$, s'obtient en faisant cristalliser le sel neutre dans l'acide chlorhydrique; l'alcool le dépose en belles aiguilles. On obtient de même un sel acide de calcium en aiguilles soyeuses.

Perbromure de phosphore et bromosulfobenzoate de sodium. Ces deux corps ont été chauffés dans les rapports indiqués par l'équation



L'huile obtenue, lavée à l'eau froide, fut ensuite traitée par l'eau bouillante, pour transformer le groupe COBr en COOH. Il se forme une résine $\text{C}^6\text{H}^3\text{Br}.\text{CO}^2\text{H}.\text{SO}^2\text{Br}$. Celle-ci, dissoute dans la soude, donne par

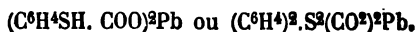
(1) *Zeitschrift für Chemie*, t. VII, p. 67 (1871), n° 3.

l'addition d'acide chlorhydrique une petite quantité d'un acide difficilement cristallisable, mais se sublimant en fines aiguilles fusibles à 182-184°.

Acide thiohydrolromobenzoïque. Le chlorure monobromosulfobenzoïque, obtenu par l'action du chlorure de phosphore sur le bromosulfobenzoate de sodium, forme une huile insoluble dans l'eau (1). Traité par l'étain et l'acide chlorhydrique bouillant, il fournit une masse blanche insoluble qu'on lave à l'eau pour la priver du chlorure stanneux, qu'on redissout dans l'ammoniaque et qu'on reprécipite par l'acide chlorhydrique. C'est un acide, qu'on purifie par cristallisation dans l'alcool. Cet acide fond à 242-243° (254° d'après M. Upmann); il est soluble dans l'alcool, d'où l'eau le précipite. C'est l'*acide métathiohydromonobromobenzoïque* $C^6H^3Br.SH.CO^2H$ déjà signalé par MM. Huebner et Upmann.

Le sel de zinc $(C^6H^3Br.SH.CO^2)^2Zn$ est un précipité insoluble dans l'eau et dans l'alcool; le sel de plomb forme également un précipité insoluble. Le sel de baryum est un peu soluble dans l'eau bouillante, qui l'abandonne en cristaux microscopiques blancs.

L'acide thiohydrobromobenzoïque, traité pendant plusieurs semaines par de l'amalgame de sodium en présence de l'eau, fournit, lorsqu'on sature ensuite par l'acide sulfurique, des flocons blancs d'un nouvel acide, résultant de la substitution de l'hydrogène au brome et constituant l'*acide thiohydrobenzoïque*. On le purifie par cristallisation dans l'alcool, ou en précipitant sa solution alcoolique par l'eau. Il est très-peu soluble dans l'eau bouillante et fond à 206° en se décomposant en partie. Ses sels de zinc et de plomb s'obtiennent à l'état de précipité. Le sel de plomb renferme



Sur un nouveau mode de formation de l'acide paroxybenzoïque,
par M. Ira REMSEN (2).

M. Barth a fait voir que le sulfobenzoate de potassium, fondu avec de la potasse, donne de l'acide oxybenzoïque; mais ni lui, ni plus tard M. Heintz, n'ont soupçonné la formation simultanée de l'acide paroxybenzoïque. L'auteur a cependant observé que ce dernier acide se produit en quantité notable dans la préparation de l'acide oxybenzoïque par ce procédé. Il est à remarquer que le mode de préparation de

(1) Huebner et Upmann. *Bulletin de la Société chimique*, t. xiv, p. 406.

(2) *Zeitschrift für Chemie*, t. vii, p. 81 (1871), n° 3.

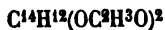
l'acide sulfobenzoïque avait été un peu modifié : les vapeurs d'anhydride sulfurique furent dirigées sur de l'acide benzoïque cristallisé, et comme celui-ci s'agglomérât en masse compacte, il fut arrosé d'acide sulfurique fumant et légèrement chauffé. En suivant exactement le procédé de M. Barth, on obtient un acide sulfobenzoïque qui fournit moins d'acide paroxybenzoïque par l'action de la potasse, mais qui toutefois en donne toujours une quantité notable.

Les deux acides oxybenzoïques peuvent être séparés grossièrement en les transformant en sels barytiques : par l'addition d'eau de baryte aux sels barytiques neutres, il se précipite un paroxybenzoate barytique basique, tandis que l'oxybenzoate ne donne rien de semblable.

Action de l'hydrogène naissant sur l'essence d'amandes amères,
par M. H. AMMANN (1).

Dans l'action de l'amalgame de sodium sur l'essence d'amandes amères, en solution dans l'eau ou dans l'alcool aqueux, il se forme toujours, outre l'alcool benzylique, deux combinaisons isomériques dont l'une est identique avec l'hydrobenzoïne de M. Zinin, tandis que l'autre peut être désignée sous le nom d'*isohydrobenzoïne*. Cette dernière se forme principalement lorsque la réduction a lieu en présence de l'eau seule; lorsqu'au contraire on opère en présence d'alcool aqueux, il se forme de l'hydrobenzoïne, en quantité d'autant plus considérable que l'alcool est plus fort. La séparation des deux hydrobenzoïnes est très-difficile et ne peut se faire que par une série de cristallisations dans l'alcool, dans lequel l'*isohydrobenzoïne* est un peu plus soluble. L'*hydrobenzoïne* ainsi obtenue cristallise en lamelles soyeuses anhydres, solubles dans 80 p. d'eau bouillante et dans 400 p. d'eau à 15°; elle fond à 132°. L'*isohydrobenzoïne* cristallise dans l'eau en longues aiguilles brillantes, renfermant une proportion d'eau de cristallisation dont la détermination présente beaucoup d'incertitude, à cause de la facilité avec laquelle elles s'effleurissent. L'alcool la dépose en cristaux hexagonaux. Elle fond à 119°. Soumise, en solution alcoolique, à l'action de l'amalgame de sodium, elle reste inaltérée. Sa composition répond exactement à la formule $C^{14}H^{14}O^2$.

Action du chlorure d'acétyle. L'hydrobenzoïne fournit un produit cristallisable dans l'alcool en belles aiguilles renfermant



et fusibles à 127° (?). L'*isohydrobenzoïne*, au contraire, laisse, après

(1) *Zeitschrift für Chemie*, t. VII, p. 83 (1871), n° 3.

l'expulsion de l'excès de chlorure d'acétyle, un produit visqueux qui n'abandonne des cristaux mamelonnés que sous l'influence d'un courant d'air prolongé. Ce n'est que par des traitements à l'alcool qu'on finit par obtenir une masse cristalline fusible à 117-118° et présentant la composition du dérivé précédent, avec lequel il est isomérique.

Action de l'acide azotique. L'hydrobenzoïne donne, comme on sait, de la benzoïne. L'isohydrobenzoïne n'a pas fourni à l'auteur des produits aptes à être analysés.

Action de PCl_5 . Lorsqu'on traite 1 mol. d'hydrobenzoïne ou d'isohydrobenzoïne par 2 1/4 mol. de perchlorure de phosphore, il s'établit une vive réaction, surtout avec la dernière. Après la distillation de l'oxychlorure de phosphore, il reste une masse cristalline très-peu soluble dans l'alcool bouillant et qui paraît être identique dans les deux cas. Ce produit, qui cristallise dans le toluène en aiguilles incolores, fusibles à 184°, renferme $\text{C}^{14}\text{H}^{12}\text{Cl}^2$.

Sur le peroxyde du benzoyle,
par MM. A. SPERLICH et E. LIPPMANN (1).

Lorsqu'on traite le chlorure de benzoyle pur par une quantité équivalente de peroxyde de baryum, puis par l'eau, on obtient le peroxyde de benzoyle cristallisé, doué de toutes les propriétés que lui a reconnues M. Brodie en 1864.

Le peroxyde de benzoyle chauffé à 100° avec de l'amylène et de l'éther donne, outre de l'acide benzoïque, une huile qui se décompose par la distillation, même dans le vide.

N. B. Le chlorure de benzoyle pur cristallise par le froid en aiguilles.

Sur la benzoyl-anilide nitrée, par M. LAZOBENCO (2).

La benzoylaniline ne fournit que de la nitraniline et des produits résineux, lorsqu'on cherche à la nitrifier. Mais on en obtient des dérivés nitrés en combinant l'aniline ou la nitraniline avec l'hydruure de nitrobenzoyle ou l'hydruure de benzoïle, et l'on obtient ainsi trois dérivés :

1° La *nitrobenzoylanilide* $\text{C}^6\text{H}^5\text{AzH.C}^7\text{H}^4(\text{AzO}^2)\text{O}$. Ce composé est facilement soluble dans l'alcool bouillant, à froid il en exige 33 p. 5. Il se

(1) *Sitzungsberichte der Akademie zu Wien*, t. LXII, p. 613. — *Zeitschrift für Chemie*, t. VII, p. 285 (1871), n° 9.

(2) *Bulletin de l'Acad. de St-Petersbourg*, t. XV, p. 372. — *Zeitschrift für Chemie*, t. VII, p. 126 et 287 (1871), n° 4 et 9.

dépose de la solution bouillante à l'état d'une huile brune ne se concrétant que lentement. L'acide sulfurique étendu de son poids d'eau, et l'acide chlorhydrique, le dissolvent facilement à chaud et l'abandonnent par le refroidissement à l'état cristallisé. L'acide azotique le dissout et l'attaque. La nitrobenzoylanilide cristallise dans l'acide acétique en aiguilles fusibles à 61°.

2° La *benzoylnitranilide* $C^6H^4(AzO^2).AzH.C^7H^5O$. La nitraniline se dissout avec un faible abaissement de température dans l'essence d'amandes amères. La benzoylnitraniline se dissout à froid dans 37,5 p. d'alcool à 90 centièmes; sa solution, saturée à chaud, l'abandonne à l'état d'une huile qui cristallise peu à peu. Elle se dissout facilement dans les acides, mais en se dédoublant; mais l'acide acétique la dissout sans altération et l'abandonne en aiguilles jaunes, fusibles à 66°. Elle est en partie décomposée par une ébullition prolongée avec l'alcool.

3° La *nitrobenzoylnitraniline* $C^6H^4AzO^2AzH.C^7H^5(AzO^2)O$. Elle s'obtient le plus facilement en mélangeant les solutions acétiques concentrées des deux composants; le mélange se prend en une bouillie de petites aiguilles qu'on lave à l'acide acétique froid. Elle fond à 114°. Elle exige 1800 p. d'alcool froid pour se dissoudre. L'acide acétique bouillant la dissout facilement et l'abandonne à froid. Les acides minéraux la dissolvent en la dédoublant. Elle fournit une résine brune par la réduction.

Sur quelques dérivés de la désoxybenzoïne, par M. N. ZININ (1).

La potasse alcoolique n'attaque pas la désoxybenzoïne à l'abri de l'air, mais, au contact de ce dernier, il se produit peu à peu des aiguilles. On dissout à 20-25°, dans 1 litre d'alcool à 90 centièmes, 100 grammes de désoxybenzoïne et autant de potasse fondue. Après quinze jours de contact avec l'air, cette solution laisse déposer environ 20 grammes d'aiguilles. Celles-ci sont solubles dans 157 p. d'alcool bouillant et seulement dans 1130 p. d'alcool froid; elles se dissolvent dans 10 p. de benzine bouillante, dans 35 p. d'acide acétique bouillant, et pas du tout dans l'eau.

Ce composé, que l'auteur nomme *benzamarone*, renferme $C^{70}H^{56}O^4$, il fond à 225° et paraît donner de l'hydrate de toluényle à la distillation.

Une ébullition prolongée de la benzamarone avec la potasse alcoolique la décompose en *désoxybenzoïne* et *acide amarique* en quantités à

(1) *Bulletin de l'Académie de St-Petersbourg*, t. xv, d. 340. — *Zeitschrift für Chemie*, t. vii, p. 127 (1871), n° 4.

• peu près égales; il se forme, en outre, un peu de résine et d'acide benzoïque. La désoxybenzoïne formée se précipite par l'addition d'eau, et la liqueur filtrée fournit, par l'évaporation, l'amarate de potasse à l'état d'une huile qui se concrète par le refroidissement en lamelles blanches, insolubles dans un excès de potasse. Les acides, même l'acide acétique, séparent l'acide amarique $C^{42}H^{42}O^7$ à l'état d'un précipité caillibotté cristallin, insoluble dans l'eau froide, soluble dans l'alcool bouillant, dans l'éther et dans l'acide acétique. Il se dépose de l'alcool à 90 centièmes, qui en dissout son propre poids à l'ébullition, en croûtes cristallines.

L'acide amarique perd H^2O à 125° ; à 140° , il fond en perdant de nouveau $1\frac{1}{2}H^2O$; par le refroidissement, il cristallise de nouveau. L'acide, après avoir été chauffé à 140° , renferme $C^{34}H^{70}O^7$; il ne fond plus alors qu'à 155° et n'est plus que très-peu soluble dans l'alcool; à $110-120^\circ$, il se dissout dans l'ammoniaque et donne avec la potasse de l'amarate de potasse. Ce sel se dépose de sa solution étherée bouillante à l'état d'une huile se concrétant peu à peu en lamelles ou en mamelons cristallins; il renferme $C^{42}H^{40}K^2O^7 + H^2O$. Les sels de baryum, de plomb, d'argent forment des précipités caillibottés devenant peu à peu denses et cristallins. Le sel d'argent $C^{42}H^{38}Ag^2O^6$ est presque insoluble dans l'eau et dans l'alcool; le sel barytique cristallise dans l'alcool. Tous ces sels sont amers.

Sur la benzoïne, par MM. LIMPRICHT et SCHWANERT (1).

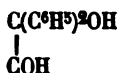
MM. Jena et Limpricht ont établie la formation d'acide benzilique par l'action de la potasse alcoolique sur la benzoïne tient à un mélange de benzile. En réalité, le benzile qui donne naissance à l'acide benzilique peut aussi se produire dans la réaction ci-dessus. On a pu, à l'aide de 200 grammes de benzoïne pure, obtenir et isoler plusieurs grammes de benzile. Celui-ci ne se forme que lorsque l'on opère en vase ouvert, au bain-marie; et sa production est immédiatement accrue par la coloration violette caractéristique que prend le mélange. Cette production de benzile s'explique par l'action simultanée de l'air; en effet, en vase clos, il ne se forme jamais de benzile et des traces seulement d'acide benzilique; quant à la coloration violette, elle ne se produit que momentanément, au début de l'opération.

Le liquide séparé du précipité produit par l'addition d'eau à la solution alcoolique, donne avec HCl un précipité renfermant de l'acide

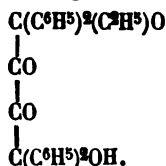
(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. iv, p. 335 (1871), n° 6.

benzoïque, de l'acide benzilique (3 à 4 grammes pour 200 grammes de benzoïne), et un troisième composé qui est le soi-disant alcool tolanique. Ce composé dérive de la benzoïne et non du benzile; et si M. Jena l'a obtenu à l'aide de ce dernier, c'est que celui-ci renfermait encore un peu de benzoïne. En outre, la composition de ce corps n'est pas $C^{14}H^{12}O^2$, mais $C^{20}H^{24}O^4$; ce n'est donc pas de l'alcool tolanique; les auteurs le nomment *éthylidibenzoïne*. Cette éthylidibenzoïne, qui est insoluble dans l'eau, se sépare facilement des acides benzoïque et benzilique par l'eau bouillante; elle reste à l'état d'une résine soluble dans l'alcool et s'en séparant en beaux cristaux fusibles à 200° .

La benzoïne ayant pour formule



l'éthylidibenzoïne est représentée par



La présence d'un groupe hydroxyle se justifie par l'action du chlorure d'acétyle, qui donne naissance à un *dérivé monoacétylé*, fusible à 145° .

L'éthylidibenzoïne ne se forme pas par l'action de la potasse alcoolique en vase clos. Le produit obtenu dans ces conditions donne par l'acide chlorhydrique, outre l'acide benzoïque, de l'acide éthylbenzilique $C^{14}H^{14}(C^2H^5)O^3$.

On connaît actuellement 3 combinaisons formées par l'action de la potasse alcoolique sur la benzoïne :



Une quatrième combinaison résultant du doublement de la benzoïne, l'*oxylépide* $C^{28}H^{20}O^3$, se forme par l'action des acides en vase clos, et devra certainement s'obtenir par l'action des acides sur la combinaison $C^{28}H^{22}O^3$. M. Zinin a obtenu du *lépide* $C^{28}H^{20}O$ et non de l'oxylépide, par l'action des acides sur la benzoïne; mais ce lépide résulte d'une action secondaire de l'oxylépide sur la benzoïne en présence de l'eau à 150° , action qui donne naissance à du lépide et à du benzile, comme les auteurs s'en sont assurés par une expérience directe.

Action du zinc sur le tétrachlorure de benzile et sur d'autres dérivés chlorés et bromés, par M. N. ZININ (1).

Les chlorures obtenus par la substitution du chlore à l'hydrogène dans les hydrocarbures ne sont pas décomposés par le zinc. Mais ce métal attaque les produits chlorés d'addition des hydrocarbures non saturés, en solution alcoolique ou étherée, en régénérant le composé primitif. Ainsi le tétrabromure de naphthaline, le dibromure de stilbène, le dibromure ou le dichlorure de tolane régénèrent la naphthaline, le stilbène, le tolane.

Le tétrachlorure de benzile, traité en solution alcoolique par du zinc, donne deux isomères $C^{14}H^{10}Cl^4$; l'un en lamelles rhomboïdales brillantes, fusibles à 153° , solubles dans 10 p. d'alcool bouillant; l'autre en longues aiguilles ou en prismes hexagonaux, fusibles à 63° et solubles en toute proportion dans l'alcool bouillant. 10 p. de tétrachlorure donnent 2p.,2 à 2p.,4 du premier, et 6 à 5,2 du second. Ces deux isomères sont solubles dans l'éther et dans l'acide acétique, distillables sans décomposition. Ils ne sont attaqués ni par le zinc, ni par la potasse alcoolique à 150° . L'amalgame de sodium les transforme en tolane.

Sur quelques combinaisons tolaniques, par MM. LIMPRICHT et SCHWANERT (2).

M. Zinin a obtenu par l'action du zinc sur le tétrachlorure de tolane $C^{14}H^{10}Cl^4$ (tétrachlorobenzile) (voy. l'article précédent), deux isomères $C^{14}H^{10}Cl^2$ fondant, l'un à 153° , l'autre à 63° . Les auteurs ont déjà autrefois obtenu ces deux isomères par l'action de $2PCl^5$ sur une molécule de toluylène, à 170° . Ces isomères, traités à 180° par la potasse alcoolique, donnent du tolane. Par la distillation, ils se transforment aisément l'un dans l'autre. Ils ne donnent pas de dérivé acétylé par l'action de l'acétate d'argent.

Par l'action de PCl^5 , additionné d'un peu d'oxychlorure de phosphore sur le tolane, on obtient aussi deux combinaisons isomériques, l'une en aiguilles jaunes, fusibles à $137-145^\circ$, l'autre en prismes blancs et brillants, fusibles à 150° . Ces dérivés renferment



(1) *Bullet. de l'Académ. de St-Petersbourg*, t. xvi, p. 173 (1871).—*Zeitschrift für Chemie*, t. vii, p. 284 (1871), n° 9

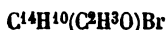
(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. iv, p. 379 (1871, n° 7).

Le tolane forme aussi deux bromures $C^{14}H^{10}Br^2$ isomériques : l'un cristallisable en lamelles fusibles à 200-205° (Limpricht et Schwanert); l'autre en longues aiguilles cassantes, fusibles à 64° (Jena). Ces composés s'obtiennent en ajoutant du brome à la solution étherée de tolane, mais le second bromure ne se forme qu'en petite quantité. Ces bromures se transforment partiellement l'un dans l'autre par l'action de l'eau à 180°. Par la distillation sèche, le bromure fusible à 64° se transforme presque entièrement en celui fusible à 200°; ce dernier, par contre, ne subit presque pas de modification.

Chauffés à 200° avec de l'eau, ces bromures se décomposent :



Des essais ont été faits, sans résultat, pour obtenir l'alcool tolanique. Le bromure de tolane, chauffé à 120° avec de l'acide acétique et de l'acétate d'argent, donna la combinaison



en cristaux blancs, fusibles à 107°; en même temps, il se forme du tolane et du benzile, qui sont les seuls produits lorsqu'on opère à 150°.

Il ne se forme pas d'alcool tolanique par l'action de la potasse en fusion sur l'acide sulfotolanique. Le tolane se dissout dans l'acide sulfurique fumant, avec une coloration brune. Les sels de calcium et de baryum de l'acide obtenu sont également bruns, très-solubles dans l'eau et incristallisables.

Sur le diphényle tétranitré, par M. M. LOSANITSCH (1).

Le diphényle dinitré, décrit autrefois par M. Fittig, étant dissous dans l'acide azotique fumant et froid, donne un liquide rouge-brun, d'où l'eau en excès sépare une masse amorphe, d'un blanc jaunâtre, insoluble dans l'eau. On obtient directement ce corps en précipitant par l'eau une dissolution de diphényle dans un grand excès d'un mélange à volumes égaux d'acide azotique fumant et d'acide sulfurique. Ce dérivé est le *diphényle tétranitré* $C^{12}H^6(AzO^2)^4$; il est un peu soluble dans l'alcool, un peu plus dans l'éther, mais ne cristallise pas dans ces dissolvants. C'est toujours une masse amorphe, fusible à 140°.

Les agents réducteurs attaquent facilement ce dérivé nitré; la solution devient brune. Les produits de réduction paraissent être au nombre de deux : l'un à moitié, l'autre complètement amidé. L'auteur n'a pas pu les séparer.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 404 (1871), n° 7.

**Sur une nouvelle série d'hydrocarbures aromatiques,
par M. Th. ZINCKE (1).**

L'auteur a fait connaître dans une note antérieure (2) l'action du cuivre sur le chlorure de benzyle, action qui donne lieu à une matière résineuse. Cette action, très-énergique, peut être modérée en diluant le chlorure de benzyle dans un hydrocarbure. En employant comme dissolvant les hydrocarbures de goudron de houille, bouillant à 130-140° (mélange de toluène et de xylène), l'auteur a obtenu une huile empyreumatique, mélange de deux ou plusieurs hydrocarbures bouillant l'un à une température très-élevée, l'autre vers 300°.

Le rendement de ce produit montre que le dissolvant employé ne joue pas seulement un rôle passif. Tous les hydrocarbures du goudron de houille sont dans ce cas, mais non ceux du pétrole. Si l'on remplace le cuivre par de la poussière de zinc ou le fer réduit, la réaction s'effectue déjà au-dessous de 100°.

L'hydrocarbure obtenu en rectifiant les produits de l'action de la poussière de zinc sur un mélange de *chlorure de benzyle* et de *benzine* pour composition $C^{13}H^{12}$; il possède une odeur d'orange. Il se prend par le refroidissement en une bouillie cristalline qui laisse, par expression, des cristaux fusibles à 24-25° et bouillant à 261-262°. Par le refroidissement, on peut obtenir des tables volumineuses, du système monoclinique. Cet hydrocarbure est soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, etc. Traité par le brome, il donne des produits de substitution. L'acide azotique concentré le dissout et donne un dérivé nitré non encore étudié. L'acide chromique ne l'attaque que difficilement en donnant un peu d'acide benzoïque et un autre corps oxygéné, cristallisable en prismes monocliniques, offrant la composition de la benzophénone, mais fondant déjà à 26-26°,5.

En remplaçant la benzine par le *toluène*, on obtient de même un hydrocarbure bouillant à 277°, ne se solidifiant pas à -30°, mais devenant seulement plus épais. Sa densité à 17° est égale à 0,995. Le brome agit sur lui par substitution; l'acide nitrique fournit un dérivé nitré liquide. L'acide chromique (bichromate et acide sulfurique) le transforme en un acide $C^{14}H^{10}O^3$ susceptible de fixer de l'hydrogène pour donner un isomère de l'acide benzilique $C^{14}H^{12}O^3$.

Le premier de ces hydrocarbures a évidemment pour constitution



(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 298 (1871), n° 6.

(2) *Bulletin de la Société chimique*, t. XIII, p. 450. Mai 1870.

et l'auteur le nomme *diphénylméthane*. Il paraît identique avec le gaz des marais diphénylé obtenu par M. Jena en distillant le diphénylacétate de baryum avec la chaux sodée.

Le second hydrocarbure renferme probablement



mais ici la question est moins simple, car l'hydrocarbure $\text{C}^{14}\text{H}^{14}$ peut avoir un grand nombre d'isomères. Il se distingue nettement du dibenzyle; la comparaison est plus difficile avec le ditolyle, encore mal connu. L'auteur nomme cet hydrocarbure *benzyle-toluène*.

Quant au mécanisme de la réaction qui engendre ces hydrocarbures, l'auteur espère, par la suite de ses recherches, arriver à le préciser. L'équation suivante n'en est que l'expression empirique :



Recherches sur le ditolyle, par M. ZINCKE (1).

Le benzyle-toluène, décrit dans la précédente communication, se rapproche beaucoup par ses propriétés du ditolyle décrit par M. Fittig (2). Il était donc nécessaire de faire une nouvelle étude de ce dernier hydrocarbure afin de mieux établir les points de comparaison.

Pour préparer le ditolyle, on fait agir le sodium sur le bromotoluène solide, dissous dans l'éther anhydre; il faut bien refroidir, car la réaction peut devenir trop énergique : dans ce cas il se dégage de l'hydrogène et il se régénère du toluène, ce qui du reste arrive en partie, même en refroidissant avec un mélange réfrigérant.

La masse produite étant épuisée à l'éther, on distille l'éther et le toluène formé. On redissout le résidu sirupeux de la distillation dans un peu d'éther, on ajoute de l'alcool et on laisse l'éther s'évaporer lentement; il se sépare ainsi une grande quantité d'un corps jaune peu soluble dans l'alcool, très soluble dans l'éther et dans la benzine, et que l'auteur n'a pas encore étudié. Le liquide filtré, privé de l'alcool par distillation, laisse un résidu oléagineux qui, distillé à son tour, laisse passer une huile incolore se concrétant en grande partie. On sépare la partie solidifiée et on la fait cristalliser dans l'éther, qui l'abandonne par l'évaporation en beaux prismes brillants. Ces cristaux fondent à 121° , ce qui avait fait croire à l'auteur qu'ils constituent du stilbène $\text{C}^{14}\text{H}^{12}$, qui, d'après M. Fittig, prend naissance en même temps que le ditolyle. Mais la forme des cristaux et l'action du brome mon-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. iv, p. 396 (1871), n° 7.

(2) *Bullet. de la Soc. chim.*, nouv. série, t. viii, p. 348.

trent qu'il n'en est pas ainsi. En outre, l'analyse a conduit à la formule $C^{14}H^{14}$. Le brome, ajouté à la solution étherée, ne donne pas de cristaux de bromure de stilbène, mais colore seulement la liqueur en brun-rouge. Les cristaux ont été mesurés par M. V. Rath. Ils appartiennent au système clinorhombique.

Rapport des axes, $a : b : c = 1,1671 : 1 : 0,71417$.

Inclinaison des axes $= 93^{\circ} 37'$.

Ces prismes, pour la description cristallographique desquels nous renvoyons au travail original, sont souvent macclés, et l'inclinaison des axes verticaux des prismes ainsi associés est de $122^{\circ} 22'$.

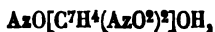
Quant au stilbène, il cristallise en tables rhomboïdales volumineuses, dont les éléments cristallographiques, d'après Laurent, diffèrent complètement de ceux de l'hydrocarbure décrit plus haut.

L'huile obtenue en petite quantité, en même temps que les cristaux, bout à $283-288^{\circ}$ et sa composition est celle du ditolyte ; mais elle ne paraît pas identique avec celui de M. Fittig, bouillant à 272° , quoique des différences pareilles ne soient pas concluantes lorsque les températures ne sont pas prises par le même observateur. Maintenant, ce ditolyte résulte-t-il d'un peu de bromotoluène liquide mélangé au bromotoluène solide ? C'est ce qui reste à établir par une expérience directe, mais cela paraît probable. Du reste, la nature de ces isomères ne peut guère être établie que par l'étude de leurs produits d'oxydation, et c'est ce que l'auteur se propose d'examiner.

Sur la constitution de l'acide chrysanisique,
par M. H. SALKOWSKI (1).

M. Cahours avait admis pour l'acide chrysanisique, produit obtenu par lui par l'action de l'acide azotique fumant sur l'acide nitranisique, la formule $C^7H^5Az^3O^7$. MM. Beilstein et Kellner ont fait voir plus tard qu'il renferme un atome d'oxygène de moins et qu'il a ainsi la même formule brute que le toluène trinitré, dont il est différent, d'après les recherches de M. Wilbrand. MM. Beilstein et Kellner ont obtenu par sa réduction l'acide *amidochrysanisique* $C^7H^7Az^3O^4$, et avec celui-ci l'acide azoamidé $C^7H^4Az^4O^4$, qui, sous l'influence de l'ammoniaque, se transforme en un composé $C^{14}H^{10}Az^6O^9$.

M. Erlenmeyer a assigné à l'acide chrysanisique la formule



analogue à celle du nitroforme.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 222 (1871), n° 5.

Les recherches de l'auteur lui font admettre la formule



qui est celle de l'acide amidodinitrobenzoïque; les réactions suivantes justifient cette manière de voir :

1° La réduction par l'étain et l'acide chlorhydrique donne un dérivé amidé $C^7H^2Az^2O^2$, qui se combine à $2HCl$, et donne la combinaison stanneuse $C^7H^2Az^2O^2, 2HCl + SnCl^2$ en cristaux clinorhombiques. Comme l'action de l'étain et de l'acide chlorhydrique réduit tous les groupes AzO^2 d'un corps nitré, il s'ensuit que l'acide chrysanisique n'en doit renfermer que deux.

2° L'acide chlorhydrique le transforme à 200° en acide trichlorobenzoïque, d'où il faut conclure que l'acide chrysanisique est un acide carboné. La transformation en acide trichlorobenzoïque a lieu suivant l'équation



Cet acide trichlorobenzoïque est un isomère de celui obtenu par oxydation du trichlorotoluène ou du trichlorure de trichlorotoluol (Beilstein), ou par l'action du chlorure de chaux sur l'acide benzoïque. Il fond à 203° (celui de Beilstein à 163°); ses sels de calcium et de baryum cristallisent avec 6 et 4 mol. H^2O . Son éther fond à 86° (celui de Beilstein à 65°).

3° L'existence du groupe AzH^2 dans l'acide chrysanisique paraissant invraisemblable, d'après le mode de formation, cet acide fut soumis à l'action de l'acide azoteux. On n'obtient pas de dérivé diazoïque, mais bien de l'acide dinitroxybenzoïque $C^7H^4Az^2O^7$, par une réaction très-nette. Cet acide cristallise en tables rhomboïdales volumineuses, fusibles vers 235° . Son éther forme de fines aiguilles fusibles à 84° . L'analyse du sel d'argent montre que c'est un acide bibasique. Les caractères de cet acide sont différents de ceux de l'acide dinitrosalicylique et de l'acide dinitroparoxybenzoïque de M. Barth.

L'auteur continue l'étude de cet acide, ainsi que celle de l'action de l'acide chlorhydrique sur les corps nitrés. Un premier essai a fait voir que l'acide nitrobenzoïque reste inaltéré; l'acide picrique donne un composé chloré qui paraît être du monochlorodinitrophénol.

Sur l'acide mellique, par M. A. BAEYER (1).

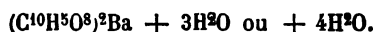
L'acide isopyromellique est un mélange de deux acides isomères té-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 273 (1871), n° 5.

trabasiques, quelquefois accompagnés d'une troisième substance. Pour séparer ces acides, on traite par l'eau le produit de l'action de l'acide sulfurique sur l'acide hydromellique, on agite avec l'éther et on reprend l'extraît éthéré par l'eau froide. On filtre pour séparer l'acide trimésique insoluble et on précipite la liqueur filtrée par l'acétate de plomb. On décompose le précipité plombique par l'hydrogène sulfuré et on concentre la solution nouvellement filtrée. Celle-ci se prend après quelque temps en une bouillie cristalline d'acide *prehnomatique*.

On précipite les eaux mères par le chlorure de baryum : le précipité renferme l'acide *prehnique*, tandis que la liqueur filtrée contient encore de l'acide *mellophanique*. Pour isoler ce dernier, on ajoute de l'acide chlorhydrique et on abandonne la liqueur filtrée au repos ; l'acide mellophanique se dépose et l'on reconnaît sa pureté en le soumettant à la fusion ; il ne doit pas se colorer. S'il en était autrement, il faudrait le fondre et le traiter par l'éther ; le résidu est de l'acide mellophanique pur.

L'acide *prehnique*, qui constitue un acide tétracarbonique, est très-soluble et cristallise en prismes volumineux, mais indistincts, ressemblant au minéral connu sous le nom de prehnite. Ces cristaux renferment $C^6H^2 (CO^2H)^4 + 2H^2O$. Chauffés, ils perdent d'abord leur eau de cristallisation, puis fondent à $237-250^\circ$ en donnant de l'anhydride. La masse fondue se concrète à 220° en cristaux ressemblant au sel ammoniac, et fondent alors de nouveau à 239° . Cet acide donne avec le chlorure de baryum un précipité cristallin octaédrique



Le *prehnate de méthyle* cristallise en prismes concentriques sublimes, fusibles à $104-108^\circ$ et se concrétant à $81-70^\circ$.

L'amalgame de sodium transforme cet acide en *acide hydroprehnique* sirupeux, donnant par la chaleur de l'acide isophthalique et de l'acide prehnique régénéré.

L'acide prehnique est isomérique avec l'acide pyromellique, mais s'en distingue facilement par sa solubilité dans l'eau, sa forme, son point de fusion et sa précipitation par le chlorure de baryum.

L'acide *mellophanique*, autre acide tétracarbonique de la benzine, isomérique avec le précédent, est soluble dans l'eau et se présente en cristaux cristallines anhydres ; il se dépose de sa solution chlorhydrique en un amas de petits prismes.

Il fond à 238° en se transformant en anhydride se concrétant en masse fusible. Cet anhydride fond de nouveau à 164° . Le chlorure

de baryum ne précipite pas sa solution. Traité par l'amalgame de sodium, puis par l'acide sulfurique, il donnerait sans doute de l'acide hémimellique et de l'acide phtalique, ce dernier étant un des produits de réduction de l'acide isopyromellique brut et ne se formant pas par la réduction de l'acide prehnique.

L'acide prehnomalique⁽¹⁾ ne s'obtient qu'en quantité variable, parce que l'acide sulfurique le transforme en acide prehnique ; aussi avait-il passé jusqu'à présent inaperçu. Sa solution, évaporée à chaud, donne une masse amorphe, se dissolvant aisément. Mais cette solution se concrète peu à peu en une bouillie d'aiguilles volumineuses ne se redissolvant que difficilement. Cette cristallisation est facilement empêchée par la présence d'un corps brun qui prend naissance en même temps que cet acide. Ces phénomènes de solubilité, en apparence contradictoires, tiennent évidemment à la formation d'anhydride. En effet, l'acide prehnomalique $C^{10}H^8O^9$ représente de l'acide prehnique $C^{10}H^6O^8$, plus de l'eau.

L'acide séché à 100° renferme $C^{20}H^{14}O^{17} = 2C^{10}H^8O^9 - H^2O$. C'est un acide tétrabasique, dont le sel d'argent renferme $C^{10}H^4O^9Ag^4$.

L'acide sulfurique concentré transforme l'acide prehnomalique en acide prehnique, ce qui se conçoit ; mais ce qu'il y a de remarquable, c'est que le brome aqueux produit la même transformation. Celle-ci a également lieu par l'éthérification : le sel d'argent, chauffé à 100° avec de l'iodure de méthyle, fournit du prehnate de méthyle et non du prehnomalate.

L'acide prehnomalique, séché à 100° , fond à 210° en un liquide incolore ; il se dégage de la vapeur d'eau, et, à une température plus élevée, il paraît distiller sans altération à l'état d'une huile incolore, se concrétant en un vernis fusible à 180° .

A l'exception de l'acide pentabasique, on connaît tous les acides carboniques dérivés de la benzine et possibles d'après la théorie de M. Kekulé :

$C^6(CO^2H)^6$	Acide mellique.		
$C^6(CO^2H)^4 H^2$	Acide pyromellique	Acide prehnique	Acide mellophanique
$C^6(CO^2H)^3 H^3$	Acide trimellique	Acide trimésique	Acide hémimellique
$C^6(CO^2H)^2 H^4$	Acide téréphtalique	Acide isophtalique	Acide phtalique
$C^6(CO^2H) H^5$	Acide benzoïque		

Dans la distillation de l'acide hydroxyromellique, il se forme, comme l'a déjà indiqué l'auteur, de l'acide tétrahydrophthalique. Il passe une

(1) Désigné antérieurement (*Bulletin de la Société chimique*, t. XIII, p. 540) sous le nom d'acide mésohydromellique, avec la formule fautive $C^{12}H^{12}O^{12}$.

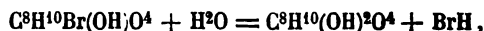
huile se concrétant en une masse feuilletée, qui est l'anhydride $C^8H^8O^2$ de cet acide. Cet anhydride fond à 68° , est insoluble dans l'eau, soluble dans l'éther, d'où il cristallise en lamelles dures et brillantes. L'eau bouillante le transforme en acide, cristallisable en lamelles et fusible à 96° . C'est un acide bibasique. Les agents réducteurs, l'amalgame de sodium et l'acide iodhydrique y fixent deux atomes d'hydrogène en donnant l'acide hexahydrophthalique $C^8H^{12}O^4$ formant de petits cristaux durs, fusibles à $203-205^\circ$ et se concrétant en aiguilles. Ce nouvel acide est bibasique; son sel de plomb $C^8H^{10}PbO^4 + H^2O$ est cristallisable. Si la chaîne benzénique était rompue dans l'acide tétrahydrophthalique, il s'y fixerait sans doute H^4 et l'on obtiendrait l'acide subérique, qui complète la série suivante :

Acide subérique	$C^8H^{14}O^4$	} Dérivés benzéniques.
Acide hexahydrophthalique	$C^8H^{12}O^4$	
Acide tétrahydrophthalique	$C^8H^{10}O^4$	
Acide hydrophthalique	$C^8H^8O^4$	
Acide phthalique	$C^8H^6O^4$	

La facilité avec laquelle l'acide tétrahydrophthalique se transforme en anhydride permet de supposer que le carboxyle y est contenu, uni à deux atomes de carbone voisins, comme dans l'acide phthalique.

Le brome est absorbé par l'acide tétrahydrophthalique en solution aqueuse; la solution donne par évaporation des croûtes {cristallines dures $C^8H^{10}Br(OH)O^4$, que l'auteur nomme *acide bromomalophtalique*, et qui dérivent de l'acide tétrahydrophthalique, comme l'acide bromomalique $C^4H^4Br(OH)O^4$ diffère de l'acide maléique $C^4H^4O^4$.

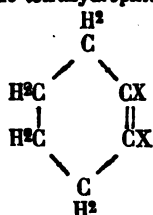
L'acide bromomalophtalique est soluble dans l'eau et facilement altérable; l'eau de baryte le transforme en bromure de baryum et en un nouvel acide, l'acide tartrophthalique $C^8H^{12}O^6$,



dont la formation correspond à celle de l'acide tartrique par l'acide bromomalique. Cet acide est bibasique, très-soluble dans l'eau et cristallisable en beaux prismes. Il distille à une température élevée en laissant un faible résidu; le produit distillé renferme de l'acide tartrophthalique inaltéré. Le sel de baryum se dépose à froid en lames minces; à chaud, en prismes grenus. Le sel de plomb cristallise en fines aiguilles concentriques peu solubles dans l'eau, $C^8H^{10}PbO^6$.

Si l'on représente le groupe CO^2H par X, tous ces acides se représentent par les formules suivantes, qu'on peut comparer à celles des acides maléique, succinique, tartrique :

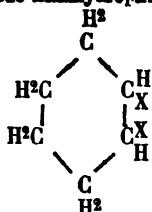
Acide tétrahydrophtalique.



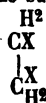
Acide maléique.



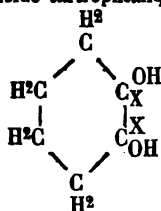
Acide hexahydrophtalique.



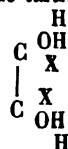
Acide succinique.



Acide tartrophtalique.



Acide tartrique.



Sur les produits d'oxydation de la picoline,
par M. J. DEWAR (1).

Un mélange de 25 gr. de picoline et de 150 gr. de permanganate de potasse fut porté à l'ébullition avec 1 $\frac{1}{2}$ litre d'eau. Il s'établit une réaction si vive qu'il fallut supprimer la source de chaleur. La réaction fut terminée après trente minutes; la liqueur alcaline filtrée fut soumise à la distillation pour chasser l'excès de base, concentrée à 200° et additionnée d'acide sulfurique étendu. Après quelque temps le liquide se prit en une bouillie cristalline formée de longues aiguilles blanches constituant un nouvel acide, l'acide dicarbopyridénique



Indépendamment de cet acide, il s'était formé, par suite de l'oxyda-

(1) *Chemical News*, t. xxiii, p. 38. — *Zeitschrift für Chemie*, t. vii, p. 116 (1871), n° 4.

tion complète d'une partie de la picoline, de l'ammoniaque, de l'acide oxalique, ainsi qu'un peu d'acides azotique et acétique.

L'acide dicarbopyridénique cristallise dans l'eau bouillante en lamelles incolores ressemblant à la naphthaline. C'est un acide bibasique qui est à la pyridine ce que l'acide phtalique est à la benzine. Chauffé avec de la chaux sodée, il fournit une base qui ne peut être autre que la pyridine.

Le sel ammoniacal neutre de cet acide est très-soluble dans l'eau; le sel acide l'est moins et s'obtient en aiguilles soyeuses. Les sels de mercure, de cuivre, de cadmium, de zinc sont solubles, ainsi que ceux de baryum et de calcium, qui cristallisent en petites aiguilles prismatiques.

Le sel d'argent $C^7H^3AzO^4Ag^2$ est blanc, insoluble dans l'eau bouillante et peu altérable à la lumière,

Il paraît se former en outre un autre acide, d'un poids moléculaire plus élevé, ne fondant pas à 220° .

L'auteur pense que la pyridine a une constitution analogue à celle de la benzine, avec cette différence qu'un groupe CH y est remplacé par l'azote triatomique; ses homologues ont une constitution analogue à celle des homologues de la benzine. Les deux lutidines isomériques peuvent être considérées comme la *diméthyl-* et l'*éthyl-pyridine*. Les relations que présentent entre eux ces divers composés et plusieurs autres sont exprimées par les formules suivantes :

C^2H^2	C^6H^4	C^8H^4	C^2H^2	C^5H^3Az	C^2H^2	C^6H^4
C^2H^2	C^2H^2	C^2H^2	AzCH	C^2H^2	AzH	AzH
C^2H^2	C^2H^2	C^6H^4	C^2H^2	C^2H^2	C^2H^2	C^2H^2
Benzine. Naphthaline. Anthracène.			Pyridine.	Quinoline.	Pyrrhol.	Indol.

Sur quelques dérivés de l'acétophénone (méthylbenzoyle),
par MM. A. EMMERLING et C. ENGLER (1).

Les recherches exposées dans cette note se rattachent à la synthèse de l'indigo effectuée par les auteurs, leur publication immédiate est motivée par le travail de M. Graebe sur une nouvelle classe d'alcools (2).

Alcool secondaire éthylphénylique $C^6H^5.C^2H^5$. On l'obtient par l'action de l'amalgame de sodium sur la solution de l'acétophénone dans l'alcool faible. Il se dépose de cette solution en longs cristaux aciculaires, solubles dans l'éther et dans l'alcool, insolubles dans l'eau. Il

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 147 (1871), n° 3.

(2) *Bulletin de la Société chimique*, t. XV, p. 100.

fond à 120° et distille à peu près sans altération au-delà de 200° ; il distille en même temps un liquide huileux (styrol ?). Le *chlorure* de cet alcool $C^6H^5.CHCl.CH^3$, obtenu par l'action de PCl^5 , est un liquide huileux incolore, d'une odeur aromatique, soluble dans l'alcool et dans l'éther, insoluble dans l'eau.

Synthèse du styrol. L'alcool éthylphénylique, chauffé avec du chlorure de zinc au réfrigérant ascendant, fournit de l'eau, puis de la benzine et une petite quantité d'un liquide bouillant à 144-150° et doué des caractères du styrol.

Comme sa composition est aussi la même, les auteurs regardent ce produit comme identique avec le styrol, dont ils représentent la formule de structure par $C^6H^5.CH=CH^2$. On peut donc l'envisager comme de l'éthylène phénylé, et peut-être pourra-t-on l'obtenir par l'action du sodium sur un mélange d'éthylène bromé et de benzine bromée.

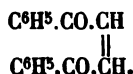
Le styrol paraît aussi se produire par l'action de la potasse alcoolique sur le chlorure éthylphénylique.

Acétophénone bromée. Lorsqu'on fait agir une molécule de brome sur une molécule d'acétophénone, à la température ordinaire, on obtient deux dérivés bromés, l'un assez soluble dans l'alcool faible, l'autre fort peu.

Le premier, qui se sépare en cristaux lamelleux incolores, est l'*acéto-bromophénone* $C^6H^4Br.CO.CH^3$. L'eau ne l'attaque que difficilement, elle fond à 50° et donne de l'acide bromobenzoïque par l'oxydation. Le produit insoluble dans l'alcool faible reste à l'état d'une masse si-rupeuse, se solidifiant à la longue. C'est de la *bromacétophénone*



qui donne de l'acide benzoïque par oxydation. Ce dernier produit pourra peut-être conduire à l'acétone indigotique



Le brome en vapeur agit bien plus profondément sur l'acétophénone en ébullition.

Action du brome sur l'éthylbenzine, par M. T.-E. THORPE (1).

En cherchant à obtenir la monobrométhylbenzine, d'après les indications de MM. Fittig et Koenig, l'auteur a obtenu un liquide commen-

(1) *Proceedings of the Royal Society* (1870), n° 116. — *Zeitschrift für Chemie*, t. VII, p. 130 (1871), n° 5.

quant à bouillir à 145°, après lavage à la soude et à l'eau, et dessiccation sur le chlorure de calcium. Une quantité notable de ce produit passe de 150 à 160°, une plus grande quantité de 170 à 180° et la majeure partie de 180 à 190°. La température s'éleva alors rapidement et le résidu se solidifia à peu près, par suite de la formation de styrol et de bromure de styrol. La portion passée à 180-190° offrait la composition C^8H^9Br ; mais elle était très-instable : quand on la redistilla, elle commença déjà à bouillir à 140° et une grande partie se décomposa en HBr et styrol. Ce dédoublement s'effectue nettement lorsqu'on le chauffe 4 à 5 gr. dans des tubes scellés, vers 200°. Cette décomposition ne peut être évitée que par une distillation sous une pression diminuée.

Distillé sous une pression de 0^m,5, ce produit passe de 148 à 152° à l'état d'un liquide dense, incolore, d'une odeur très-irritante.

Il cède très-facilement son brome à la potasse alcoolique, ou à l'ammoniaque. Il est donc très-différent du produit décrit par MM. Fittig et Kœnig, et il renferme sans doute $C^6H^5.C^2H^4Br$ et non $C^6H^4Br.C^2H^5$. La raison de cette différence tient, d'après l'auteur, à ce que ces chimistes avaient employé pour leurs expériences du brome contenant de l'iode, car en opérant en présence de ce dernier corps, il obtint le même produit que MM. Fittig et Kœnig.

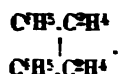
Pour transformer le bromure $C^6H^5.C^2H^4Br$ en amine, on le chauffa à 100° pendant quelques heures avec 4 fois son volume d'alcool saturé d'ammoniaque; le liquide, séparé du bromure d'ammonium formé fut étendu d'eau. Il se sépara ainsi un liquide incolore, mobile, d'une odeur agréable, distillant après dessiccation, de 185 à 187°. Ce produit exempt de brome et d'azote, renferme $C^{10}H^{14}O = C^6H^5.C^2H^5.O.C^2H^5$. L'auteur le nomme *ether styrolyl-éthylque*. Densité à 21°,9 = 0,931. Il est un peu soluble dans l'eau. L'acide iodhydrique le décompose à 120° et donnant de l'iodure d'éthyle et un liquide dense, distillant entre 300 et 310°, en émettant toutefois des vapeurs d'iode; l'auteur pense que ce produit constitue l'iodure $C^6H^5.C^2H^5I$ correspondant au bromure primitif.

Le bromure $C^6H^5.C^2H^4Br$ fut transformé en acétate, par l'action de l'acétate de potasse en présence de l'alcool, dans le but de transformer ensuite l'acétate dans l'alcool $C^6H^5.C^2H^4.OH$ décrit par M. Berthelot. Mais on n'obtient ainsi que fort peu d'acétate, bouillant de 217 à 220° les produits principaux étaient de l'acétate d'éthyle, du styrol et de l'ether styrolyl-éthylque.

L'auteur a aussi tenté, mais en vain, de transformer ce bromure en

acide phénylpropionique, comme M. Fittig l'avait fait avec le bromure.

Sous l'influence du sodium, le bromure dissous dans de l'éther a fourni, à chaud, une huile épaisse ayant toutes les propriétés du distyrolyle de M. Berthelot



A froid, même après 24 heures, en présence d'un courant d'acide carbonique, le sodium y avait conservé son aspect métallique.

**Sur les produits d'oxydation du durol,
par M. P. JANNASCH (1).**

Indépendamment de l'acide cumylique (2), le durol fournit par oxydation un acide non volatil avec la vapeur d'eau, $\text{C}^{10}\text{H}^{16}\text{O}_4$, l'acide *cumidique*, homologue des acides téréphthalique, uvitique, etc. Cet acide cristallise bien, ainsi que ses sels. Il est à peu près insoluble dans l'eau, à peine soluble dans la benzine et dans l'éther, assez bien dans l'alcool bouillant. Sa solution alcoolique, mélangée de benzine et exposée sur l'acide sulfurique, l'abandonne peu à peu en longs prismes enchevêtrés. Cet acide se sublime à une température élevée, sans fondre, en tables brillantes et limpides.

Le *cumidate de calcium*, $\text{C}^{10}\text{H}^{16}\text{O}_4.\text{Ca} - 2\text{H}_2\text{O}$, cristallise en petits prismes brillants, inaltérables à 160°. Il se dépose rapidement de sa solution bouillante et ne se redissout qu'avec difficulté.

Le *sel de baryum* cristallise en tables rhomboïdales nacrées, avec $2\text{H}_2\text{O}$.

**Sur un xylène cristallisable (diméthylbenzine),
par M. P. JANNASCH (3).**

L'auteur a préparé la diméthylbenzine par l'action du sodium sur un mélange d'iode de méthyle et de bromotoluène solide tout à fait pur, et il a obtenu ainsi un hydrocarbure dont les portions distillant de 135 à 137° cristallisent avec une grande facilité. Ces cristaux furent purifiés par expression et soumis à l'analyse, qui conduisit à la formule C^8H^{10} . Ce xylène solide bout à 134° et fond à 13°. Mélangé d'une petite quantité de produit brut, il s'en sépare par le refroidissement

(1) *Zeitschrift für Chemie*, t. VII, p. 223 (1871), n° 2.

(2) *Bulletin de la Société chimique*, t. XV, p. 123.

(3) *Zeitschrift für Chemie*, t. VII, p. 117 (1871), n° 1.

en prismes volumineux, réguliers, appartenant au système monoclinique. L'auteur continue l'étude de cet hydrocarbure, qui doit servir de point de départ pour la synthèse d'autres hydrocarbures.

Sur les acides sulfoconjugués du mésitylène, par M. H. ROSE (1).

(SUITE) (2).

Acide nitromésitylène-sulfureux. — L'acide mésitylène-sulfureux se dissout, sans dégagement de gaz, dans l'acide azotique fumant bien refroidi. Il se produit d'abord une coloration brune qui disparaît après quelques heures. En versant le produit dans beaucoup d'eau, il se sépare, à part quelques gouttelettes oléagineuses (nitromésitylène impur), des flocons blancs qui sont du dinitromésitylène. La solution filtrée, évaporée au bain-marie jusqu'à expulsion de tout l'acide azotique, fournit par refroidissement une masse cristalline constituant l'acide nitré $C^6(CH^3)_3H.AzO^2.SO^3H + 1 \frac{1}{2} H^2O$, qu'on purifie par recristallisation et qui se présente en prismes limpides, solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther. Exposés sur l'acide sulfurique, ces prismes perdent leur eau et deviennent opaques. Ils fondent à 130°. Ses sels sont cristallisables, solubles dans l'eau bouillante.

Le sel barytique $(C^6(CH^3)_3HAzO^2.SO^3)^2Ba$ est en cristaux étoilés, peu solubles dans l'eau froide et dans l'alcool. Le sel potassique forme des aiguilles volumineuses, très-solubles dans l'eau froide; il renferme H^2O . Le sel de cuivre $[C^6(CH^3)_3HAzO^2.SO^3]^2Cu + 3H^2O$ est en lamelles nacrées verdâtres. Le sel de plomb, avec H^2O , cristallise en petits faisceaux brillants. Le sel ammoniacal, très-soluble, forme des mamelons grenus.

L'auteur n'a pas pu obtenir d'acide nitromésitylène-sulfureux en partant du nitromésitylène.

Acide amidomésitylène-sulfureux $C^6(CH^3)_3HAzH^2.HSO^3 + H^2O$. On dissout l'acide précédent dans l'ammoniaque concentrée, on sature par un courant d'hydrogène sulfuré et on évapore presque à sec. Le résidu, repris par l'eau bouillante, filtré et traité à chaud par l'acide chlorhydrique, fournit par le refroidissement des aiguilles cristallines qu'on purifie par décoloration, cristallisations, etc., et qui constituent l'acide amidé. Ce sont des aiguilles soyeuses, se colorant à l'air. Par l'évaporation lente de sa solution aqueuse, il se dépose en prismes réguliers, à faces terminales. Ces cristaux perdent leur eau sur l'acide sul-

(1) *Zeitschrift für Chemie*, t. VII, p. 74 (1871), n° 3.

(2) *Bulletin de la Société chimique*, t. XIV, p. 319 (1870).

furique; ils sont peu solubles dans l'eau froide, solubles dans l'alcool bouillant.

Cet acide ne se combine pas à l'acide chlorhydrique. Il se décompose à 200°. Ses sels sont solubles et cristallisables, leurs solutions s'altèrent par la concentration.

Le *sel barytique* est en mamelons jaunâtres anhydres, assez solubles dans l'eau froide. Le *sel de magnésium* $[C^6(CH^3)^3H.AzH^2.SO^2]^2Mg + 3H^2O$ est en cristaux jaunâtres, durs et transparents. Le *sel de zinc*, avec $3H^2O$, est soluble dans l'eau froide et forme de beaux cristaux; il en est de même du sel de plomb, qui renferme H^2O . Le *sel d'argent* est peu soluble.

Sur quelques dérivés de l'acide camphorique,
par M. F. WBEEDEN (1).

Anhydride bromocamphorique. Lorsqu'on fait agir deux atomes de brome sur une molécule d'acide camphorique, en présence de l'eau, à 170°, on obtient des cristaux prismatiques se dédoublant peu à peu à l'air en brome et acide camphorique, et renfermant sans doute $C^{10}H^{16}O^4Br^2$. Mais si l'on opère à l'abri de l'eau, on obtient l'anhydride bromocamphorique. Cette réaction rappelle celles que produit l'acide isodibromosuccinique de M. Kekulé. Pour préparer cet anhydride, on chauffe l'anhydride camphorique (125°) avec du brome sec (185°), pendant trois heures, à 130-140°; on lave le produit à l'éther et l'on fait cristalliser dans le chloroforme la poudre blanche qui reste (environ 4 à 5%).

L'anhydride bromocamphorique $C^{10}H^{13}BrO^3$ est moins soluble dans l'éther que l'anhydride camphorique. Il cristallise dans l'alcool bouillant en petites aiguilles, mais on observe une légère décomposition lorsqu'on dépasse 60°. Il cristallise dans le chloroforme en cristaux prismatiques transparents. Il noircit déjà à 100° et donne un sublimé d'anhydride camphorique. L'amalgame de sodium le transforme en un acide $C^{10}H^{14}O^4$ décrit plus bas. Le perchlorure de phosphore ne l'attaque pas sous la pression ordinaire. Cet anhydride ne se comporte pas avec l'eau ou avec l'alcool comme les autres anhydrides, mais il échange son brome contre HO ou C^2H^5O . Un excès de brome ne fournit pas d'anhydride dibromé.

Anhydride oxycamphorique $C^{10}H^{14}O^4$. Il se forme par l'ébullition de l'anhydride bromocamphorique avec l'eau et se dépose en longs cristaux plumeux. S'il renferme de l'acide camphorique on peut l'en débarrasser en le combinant à l'oxyde de plomb, avec lequel ce dernier

(1) *Zeitschrift für Chemie*, t. VII, p. 197 (1871), n° 4.

forme un sel insoluble, puis l'on décompose par l'acide sulfurique le sel de plomb resté en dissolution.

L'anhydride oxycamphorique fond à 201°, mais à la longue il se décompose; il commence déjà à se sublimer à 110°. Sa solution aqueuse bouillante le laisse déposer, à chaud, à l'état oléagineux; à froid, en cristaux efflorescents renfermant 1 ou 2 H₂O; il est soluble dans l'alcool et dans l'éther. Il forme des sels solubles et cristallisables, sauf celui de sodium; le sel de plomb est peu soluble, ceux de baryum et d'argent sont décomposés par l'eau bouillante en laissant dégager une huile volatile et en laissant un résidu de carbonate de baryum ou d'argent métallique.

Le sel de cadmium (C¹⁰H¹³O⁴)₂Cd + 3H₂O cristallise en prismes transparents, perdant toute leur eau à 100°. L'éther C¹⁰H¹³O⁴.C²H⁵, obtenu en saturant d'acide chlorhydrique la solution alcoolique de l'anhydride, cristallise en aiguilles prismatiques, fusibles à 63° et sublimes au-dessous de 100°. Il est soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, le sulfure de carbone et l'eau bouillante; cette dernière ne l'altère pas. On l'obtient aussi en chauffant à 150° l'anhydride bromocamphorique avec de l'alcool.

Le chlorure oxycamphorique se forme par l'action de PCl₅ sur l'anhydride.

Hydrocarbure C⁸H¹⁴. C'est le composé qui se forme par l'action de la chaleur sur les sels de calcium ou de baryum de l'anhydride oxycamphorique : C¹⁰H¹⁴O⁴ = C⁸H¹⁴ + CO₂. Il bout à 118-120°, sa densité de vapeur a été trouvée égale à 3,75 (théorie 3,80). Densité à 0° = 0,814. Il a une odeur camphrée; il est optiquement inactif. Il absorbe l'oxygène de l'air en brunissant.

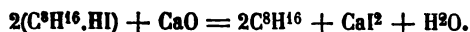
Il se forme aussi par l'action de l'eau, à 180°, sur l'anhydride oxycamphorique; il se dégage en même temps de l'acide carbonique et de l'oxyde de carbone. Enfin, il paraît se produire par l'action de l'acide iodhydrique à 150°.

Acide camphorique et acide iodhydrique. Il se forme avec l'acide iodhydrique de 1,7 de densité, à 200°, une huile iodée, dense, sans point d'ébullition constant. Distillé sur de la chaux, puis sur du sodium, ce produit fournit l'hydrocarbure C⁸H¹⁴.

Si le produit iodé est soumis de nouveau à l'action de l'acide iodhydrique, il fournit un *hydrocarbure* C⁸H¹⁶, qu'on purifie par l'action de sodium. La densité de cet hydrocarbure à 0° est égale à 0,784; densité de vapeur = 3,68 (théorie 3,87).

D'après M. Weyl, on obtiendrait ainsi l'hydrocarbure C⁸H¹⁶.

Si l'on emploie l'acide iodhydrique de 2,0 de densité, et à 120°, il se forme une substance résineuse qui donne, par la distillation avec la vapeur d'eau, un produit iodé que la chaux décompose en iodure de calcium et C^8H^{16} :



Par l'action prolongée de l'acide iodhydrique à 270° et de 2,0 de densité, M. Berthelot est arrivé, comme on sait, à l'hydrocarbure C^8H^{18} .

Nouvelles combinaisons camphoriques, par M. J. KACHLER (1).

Dans l'action de l'acide nitrique sur le camphre, il se forme deux acides, l'acide camphorique $C^{10}H^{16}O^4$ et l'acide camphorésinique $C^{10}H^{14}O^7$, et la formation de ce dernier, qui est le produit final de l'oxydation, est aussi caractéristique que celle du premier. L'auteur signale encore, parmi les produits de cette action :

1° Une combinaison liquide de camphre et d'acide azotique;

2° Un troisième acide cristallisable en lamelles nacrées, qui se trouve dans les eaux mères sirupeuses d'où il se dépose à la longue (2).

Azotate de camphre. Le rendement en acide camphorique varie beaucoup et atteint au maximum 33 % du camphre employé; on atteint ce maximum lorsque la cornue est reliée à un appareil à reflux; il est évident à première vue qu'on évite ainsi une perte de camphre entraîné par la volatilisation. Lorsqu'on munit la cornue d'un récipient pour apprécier cette perte, on trouve, outre l'acide distillé, un liquide qui le surnage et qu'il est facile de séparer. On peut en obtenir environ 20 % du camphre employé.

Cette combinaison, qu'on ne peut ni laver ni distiller, ne peut être privée des vapeurs acides, qui y sont dissoutes, que par un courant de gaz carbonique sec; elle perd alors sa couleur jaune ou verte, et devient incolore. Son odeur est camphrée et acide, sa consistance est celle des huiles. Chauffée, elle ne distille qu'en petite quantité, la majeure partie est décomposée en vapeurs rouges et encamphre. L'eau la décompose en donnant une bouillie de camphre. L'alcool fort et l'éther la dissolvent sans altération. Les métaux, les oxydes métalliques, l'ammoniaque, l'aniline, le phénol la décomposent en mettant le camphre en liberté et en enlevant l'acide nitrique, qui agit comme d'habitude. Cependant on peut l'agiter avec de la potasse sans la modifier. Cette

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 380 (1871), n° 7.

(2) M. Schlebusch a trouvé en outre dans ces eaux mères une petite quantité d'un camphre tétranitré (*Bulletin de la Société chimique*, t. XIV, p. 417).

huile dissout l'acide chlorhydrique en devenant jaune; si l'on chauffe, il se produit du chlore. L'acide azotique fumant la dissout à chaud, pour l'oxyder ensuite. L'acide sulfurique fumant en dégage des vapeurs nitreuses et la dissout avec une coloration brune; l'addition d'eau à cette solution en sépare un produit huileux, épais et brun-noir, d'une odeur de menthe.

La combinaison nitrique du camphre, purifiée par redistillation avec de l'acide azotique, dessiccation sur la potasse et courant d'acide carbonique sec, a été analysée. Les résultats de l'analyse conduisent à la formule $2(C^{10}H^{16}O).Az^2O^3$.

On ne connaît jusqu'à présent qu'une combinaison analogue à celle-ci, c'est l'azotate d'aldéhyde cinnamique de MM. Dumas et Peligot $2(C^9H^8O).Az^2O^3$.

L'auteur fera connaître ultérieurement l'acide cristallisable en écailles nacrées, mentionné plus haut. Cet acide renferme $C^9H^{12}O^3$ et peut facilement être transformé en un autre acide $C^9H^{12}O^6$, cristallisant avec une grande facilité.

**Sur la naphtazarine,
par MM. A.-A. de AGUIAR et AL.-G. BAYER (1).**

Le travail de M. Liebermann (2) ne décide pas à laquelle des deux dinitronaphtalines connues est due la formation de la naphtazarine. Les auteurs ont préparé ce produit par la modification cristallisable en aiguilles hexagonales et fusible à 214° .

On introduit la dinitronaphtaline dans de l'acide sulfurique chauffé à 200° et l'on y ajoute peu à peu la poudre de zinc. Après 20 minutes, on verse le produit dans de l'eau bouillante. On lave le précipité à l'eau froide et on le traite par la potasse pour séparer la dinitronaphtaline non attaquée. Enfin, on traite la solution bleue filtrée par de l'acide sulfurique étendu qui précipite la naphtazarine brute. Celle-ci renferme un produit noir presque insoluble dans l'eau bouillante, qu'il est difficile de séparer en sublimant la naphtazarine; il vaut mieux extraire celle-ci par l'acide acétique concentré, qui l'abandonne après distillation à l'état d'une masse cristalline, à aspect métallique. Quant au produit noir qui se forme en grande quantité, il se dissout dans les alcalis avec une couleur bleu-violet; il constitue la trioxynaphtoquinone $C^{10}H^3(HO)^3O^3$; et, dans le fait, il peut être obtenu par

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 251 et 438 (1870), n^{os} 5 et 8.

(2) *Bulletin de la Société chimique*, t. XV, p. 128.

l'action de l'acide sulfurique sur la naphazarine ou bioxynaphtoquinone :



On peut obtenir de la naphazarine par l'action seule de l'acide sulfurique à 200° sur la binitronaphtaline, sans l'emploi de la poussière de zinc; l'opération est seulement plus longue. Dans ce cas il ne se produit pas d'acide sulfureux, ce qui a toujours lieu par l'addition du zinc. Ceci faisait penser aux auteurs que l'oxygène des groupes AzO^2 suffisait à amener la production de la naphazarine. Dans ce cas il devrait se dégager de l'azote libre. Ceci n'a pas lieu en réalité, car d'après d'autres séries d'expériences, les gaz qui se dégagent ne renferment que 7 % environ d'azote; le reste est de l'acide sulfureux et de l'oxyde de carbone.

Le corps noir ou trioxynaphtoquinone, qu'il soit obtenu directement ou à l'aide de la naphazarine, est amorphe, rougeâtre, à éclat métallique, non sublimable, soluble dans les alcalis et un peu dans un mélange d'acide acétique et d'alcool. Réduit par de la poussière de zinc, il fournit de la naphthaline.

Dans quelques opérations, l'action de l'acide sulfurique va même plus loin et il paraît se former un mélange de trioxynaphtoquinone et de téroxynaphtoquinone $\text{C}^{10}\text{H}^2(\text{HO})^4\text{O}^2$.

**Sur l'acide naphtylpurpurique et ses dérivés,
par M. E. DE SOMMARUGA (1).**

Dans une note préalable, M. Hlasiwetz a fait voir que le cyanure de potassium transforme le binitronaphtol en acide naphtylpurpurique, avec production simultanée d'un corps bleu, analogue à l'indigo, résultant sans doute de l'acide naphtylpurpurique.

Les naphtylpurpurates se forment comme les phényl- et les crésylpurpurates. Ils sont d'un jaune brun, avec des reflets métalliques; le sel potassique est cristallin; l'acide libre n'a pas pu être isolé.

Lorsqu'on traite le binitronaphtol par le cyanure de potassium alcoolique, il ne se forme que du naphtylpurpurate :



Le corps bleu, ou *indophane*, ne se forme qu'avec une solution aqueuse. Les acides phényl- et crésylpurpuriques résultent de l'action de 3CAzK sur le phénol ou le crésylol trinitrés : il paraît donc que la

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 94 (1871), n° 2.

réaction s'établit avec autant de molécules de cyanure que le corps nitré renferme de groupes AzO^2 . L'acide métapurpurique de MM. Pfaundler et Oppenheim, obtenu par l'action de 3CAzK sur le *binitrophénol*, semble faire exception ; mais l'auteur a répété ces expériences et trouvé que l'acide purpurique renferme non $\text{C}^8\text{H}^6\text{Az}^4\text{O}^4$, mais $\text{C}^7\text{H}^5\text{Az}^3\text{O}^4$. Les dérivés mononitrés ne donnent pas d'acides correspondants ; ceux-ci se distingueraient de l'acide mononitré primitif par la substitution de AzO à AzO^2 .

Les naphtylporpuraates donnent par l'action de l'acide nitrique un mélange de naphthols mono- et binitrés. Traités à chaud par la potasse, ils donnent les acides hémimellique, phtalique et benzoïque.

Pour préparer l'indophane, on chauffe à l'ébullition 30° de binitronaphtol avec 2 litres d'eau, et l'on ajoute de l'ammoniaque jusqu'à dissolution complète, puis l'on verse dans la solution une solution aqueuse, concentrée et bouillante, de 45° de cyanure de potassium. La réaction est achevée après dix minutes ; on recueille le précipité et on le lave à l'eau bouillante. Pour le débarrasser de la combinaison potassique qu'il renferme, on le chauffe avec de l'acide chlorhydrique faible et on le lave de nouveau à l'eau.

L'indophane pure est violette et possède l'éclat métallique. Elle est insoluble dans les dissolvants neutres ; l'acide sulfurique concentré et l'acide acétique cristallisable chaud la dissolvent avec une coloration bleue, mais ne la laissent pas cristalliser. Elle est un peu soluble dans la naphthaline fondue. Elle n'est pas sublimable. Elle ne réduit pas les sels de fer en présence de la chaux. L'acide nitrique la transforme en un corps brun, soluble dans les alcalis, mais qui est un produit d'oxydation et non de nitrification. La potasse alcoolique la décompose en donnant un corps vert. L'indophane renferme :



Ses combinaisons potassique $\text{C}^{22}\text{H}^9\text{Kaz}^4\text{O}^4$ et sodique $\text{C}^{22}\text{H}^9\text{NaAz}^4\text{O}^4$ s'obtiennent en chauffant l'indophane avec les alcalis étendus ; la couleur du mélange se rapproche de plus en plus de celle de l'indigo.

L'indophane diffère de l'acide naphtylporpurique par élimination d'eau et de AzO :



Pour les considérations théoriques, qui nous paraissent assez risquées pour des corps aussi peu définis, nous renvoyons au mémoire original.

**Action de l'acide sulfurique sur l'acide opianique,
par MM. C. LIEBERMANN et C. CHOJNACKI (1).**

M. Anderson a découvert autrefois une matière colorante obtenue par l'action de l'acide sulfurique concentré sur l'acide opianique $C^{10}H^{10}O^5$. Les rapports entre cette formule et celle qu'on admettait autrefois pour l'alizarine $C^{10}H^6O^3$ pouvaient faire croire à un dédoublement de l'acide opianique en eau et alizarine. Mais cette supposition avait perdu de sa vraisemblance après que MM. Matthiessen et Foster eurent constaté la présence de groupes oxyméthyliques dans l'acide opianique et qu'ils en eurent obtenu l'acide hypogallique $C^7H^6O^4$ par l'action de l'acide iodhydrique. Si l'acide sulfurique peut produire la même réaction et en même temps doubler la molécule, il serait possible néanmoins qu'on arrivât à une matière colorante analogue à l'alizarine :



celle-ci n'étant pas $C^{10}H^6O^3$, mais bien $C^7H^4O^2$.

Pour obtenir la matière colorante de l'acide opianique, on mélange celui-ci avec 30 fois son poids d'acide sulfurique concentré et on chauffe à 180°. En versant la solution, d'un rouge violet, dans de l'eau la matière colorante se précipite en flocons noirs qu'on purifie par dissolution dans la soude, et reprécipitation par un acide, puis par dissolution dans l'éther qui l'abandonne en croûtes d'un jaune rougeâtre.

Chauffée avec de la poussière de zinc, cette matière donne un sublimé blanc, ayant tous les caractères de l'anthracène. Elle se dissout dans la potasse avec la couleur de la purpurine, dont elle se distingue, ainsi que de l'alizarine, par la couleur rouge-violet de sa solution dans l'acide sulfurique concentré. Les couleurs qu'elle communique aux mordants se rapprochent plus de celles de l'acide rufigallique que de celles de l'alizarine.

Par la sublimation, cette matière colorante se charbonne en grande partie. La composition s'éloigne de la formule $C^{14}H^8O^6$, qui exige 61.7 % de carbone et 3,0 d'hydrogène, tandis qu'on a trouvé

$$C = 62,2 - 62,6 \text{ et } H = 4,1 - 3,8.$$

Les auteurs n'ont pas pu obtenir de matière colorante par l'action de l'acide sulfurique sur l'acide hypogallique.

1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 194 (1871), n° 4.

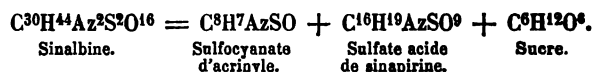
L'acide opianique, d'après les travaux de différents savants, a pour constitution



Chauffé avec de la chaux sodée, il donne un liquide peu volatil, doué de l'odeur de l'éther méthylique de la pyrocatechine. Chauffé à 200° avec de l'acide chlorhydrique étendu, il fournit des acides moins complexes et bien cristallisés.

Sur un nouveau principe de la graine de moutarde blanche,
par M. H. WILL (1).

La moutarde blanche renferme un glucoside, la *sinalbine*, qu'on peut extraire par l'alcool et qui se décompose à la manière du myronate de potasse de la moutarde noire :



En même temps il se forme une matière albuminoïde. Le sulfocyanate d'acrinyle est un principe très-actif, c'est une huile insoluble dans l'eau, non volatile; il peut être extrait par l'éther du produit de la réaction ci-dessus. Chauffé avec un alcali, puis neutralisé par un acide, il colore le chlorure ferrique en rouge. La solution d'où l'éther a enlevé ce sulfocyanate renferme le sulfate de sinapirine.

La sinalbine donne, avec l'azotate d'argent, un précipité blanc qui, traité par H²S, fournit le *cyanacrinyle* C⁸H⁷AzO, soluble dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther, fusible à 69°. Traité par la potasse bouillante, il donne de l'ammoniaque et le sel potassique d'un acide C⁸H⁸O³. Cet acide, fusible à 136°, ne paraît pas être identique avec les acides offrant la même composition.

L'auteur ne dit rien des relations qui peuvent exister entre ces corps et ceux dont on admet jusqu'à présent l'existence dans la moutarde.

Sur les acides contenus dans la graine de lupin jaune,
par M. H. RITTHAUSEN (2).

Les graines de lupin ont une réaction très-acide. Après avoir précipité la conglutine par l'acide acétique, l'auteur fit évaporer la solution

(1) *Sitzungsberichte der Akademie zu Wien*, t. LXI, p. 178. — *Zeitschrift für Chemie*, t. VII, p. 89 (1871), n° 3.

(2) *Journal für praktische Chemie*, nouv. sér., t. II, p. 339.

aqueuse, qu'il précipita par l'acétate de plomb. Le précipité fut alors décomposé par l'hydrogène sulfuré et les acides libres combinés à la chaux. Les sels de chaux furent traités par l'eau bouillante, la solution neutralisée par l'acide carbonique, puis concentrée. Il se produisit une cristallisation de *malate* de chaux; la portion insoluble était de l'*oxalate*.

**Sur la présence de l'amygdaline et d'une nouvelle substance,
analogue à l'asparagine, dans la vesce commune
(*Vicia Sativa*),**

par MM. H. RITTHAUSEN et KREUSLER (1).

En arrosant d'eau des vesces pulvérisées, provenant de l'Attique, les auteurs remarquèrent l'odeur de l'acide cyanhydrique, et cet acide put être retrouvé par la distillation du mélange. Ils en conclurent que la vesce commune renferme de l'amygdaline, quoiqu'ils n'aient pas pu isoler ce principe.

500 grammes de vesces pulvérisées furent épuisées par 4 litres 1/2 d'alcool bouillant, de 0,83 de densité; le liquide alcoolique, distillé au huitième, fut additionné d'éther pour en séparer une matière gélatineuse. La solution décantée fut distillée et le résidu fut traité de nouveau par de l'éther. Il se sépara une couche jaune qui laissa déposer après 24 heures des cristaux ayant pour composition $C^8H^{16}Az^4O^6$; ce n'est donc pas de l'amygdaline, mais un composé voisin de l'asparagine. Ce corps est peu soluble dans l'eau froide, plus soluble à chaud, mais ne cristallise que dans l'alcool bouillant faible. L'alcool fort n'en dissout que peu.

Il est sans saveur et à réaction faiblement alcaline. Il ne donne pas de chloroplatinate bien défini. Les auteurs n'ont trouvé cette substance que dans la vesce de provenance grecque.

**Sur les acides sérrique et lanuginique
par M. P. CHAMPION (2).**

La laine ou la soie, purifiées par l'alcool, l'éther et l'acide acétique bouillant, sont traitées par une solution concentrée de baryte à l'ébullition, et la liqueur filtrée, débarrassée de l'excès de baryte par l'acide carbonique, est précipitée par l'azotate de plomb. Le sel de plomb, traité par l'hydrogène sulfuré, donne un acide incristallisable (acide

(1) *Journal für praktische Chemie*, nouv. sér., t. II, p. 333.

(2) *Comptes rendus*, t. LXXII, p. 330.

séricique dans le cas de la soie, lanuginique dans celui de la laine), qui est déliquescent, soluble dans l'alcool et dans l'acide acétique.

Le formule brute de l'acide séricique, déterminée d'après la composition des sels de baryte $C^{30}H^{29}Az^4O^{14}Ba$ et de plomb $C^{30}H^{28}Az^4O^{14}Pb^4$, est $C^{30}H^{30}Az^4O^{14}$ (en équivalents).

La formule de l'acide lanuginique, d'après la composition des sels de baryte $C^{38}H^{29}Az^5O^{20}Ba$ et de plomb $C^{38}H^{29}Az^5O^{20}Pb$, est $C^{38}H^{30}Az^5O^{20}$.

Sur l'essence de camomille bleue, par M. J. KACHLER (1).

Ces recherches ont eu pour but d'établir la constitution de cette essence et de la comparer à l'huile bleue obtenue par la distillation sèche du galbanum (2). L'essence de camomille bleue obtenue par distillation avec de l'eau commence à bouillir à 105° , et ce qui passe jusqu'à 188° à la rectification (9 gr. sur 206 gr.) n'est que peu coloré; de 188 à 255° (17 grammes) la couleur est plus intense. Ce n'est qu'à partir de 255° que s'observent les vapeurs bleues qui caractérisent cette huile; la partie qui se condense (87 gr.) est un peu épaisse; au delà de 295° la couleur est encore d'un beau bleu-noir, la viscosité est plus grande et l'on remarque des vapeurs violettes (cette dernière portion était de 43 gr.). Enfin il reste dans la cornue un goudron brun (41 gr.).

Toutes ces portions, agitées avec une lessive de potasse, lui cèdent un acide qui s'est trouvé être de l'acide rutique (caprique). Le liquide aqueux obtenu dans la distillation de la plante avec l'eau renferme de l'acide propionique.

En fractionnant les premières portions on obtient, de 150 à 165° , un liquide aromatique, à odeur de camomille, qui, par sa composition $C^{10}H^{16}O$, se rattache aux essences isomères du camphre. Les portions suivantes (de 165 à 185°) renferment des quantités croissantes de carbone et d'hydrogène ($C = 82.93$; $H = 11.10$), probablement par suite de la présence d'un hydrocarbure $C^{10}H^{16}$.

La partie bleue, après traitement à la potasse, lavage à l'eau et dessiccation, fut rectifiée. C'est de 270 à 300° que la couleur est la plus pure et l'odeur la plus suave. Les analyses de cette portion opérées sur des fractionnements partiels (à 275 , 281 , $287-288$ et 289°) ont confirmé celle des Bizio et de Borntraeger, et conduisent à la formule du camphre $C^{10}H^{16}O$, qui doit être au moins doublée et probablement tri-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. iv, p. 36 (1871), n° 1.

(2) *Répertoire de Chimie pure*, t. iii, p. 462 (1861).

plée, d'après des densités de vapeur prises par l'auteur; quoique les nombres obtenus laissent beaucoup à désirer, par suite de l'altération qu'éprouve l'essence lorsqu'on la maintient longtemps au-delà de 300°.

Les propriétés de l'huile de camomille bleue ressemblent beaucoup à celles de l'huile de galbanum, mais la composition est différente; cette dernière renferme 83,74 % de carbone et 11,43 d'hydrogène (au lieu de 79,25 et 10,40). Mais cela tient à ce qu'elle constitue un mélange d'une huile oxygénée $C^{10}H^{16}O$ et d'un hydrocarbure $C^{10}H^{16}$. L'action du potassium sur ces deux huiles est la même, dans les deux cas il se forme



L'identité entre les deux produits est encore justifiée par la réaction suivante :

Lorsqu'on agite avec une solution étherée de brome l'hydrocarbure provenant de l'action du potassium sur chacune des deux huiles bleues, il se produit une coloration bleue; mais celle-ci est fugitive, et après l'évaporation de l'éther elle devient verte et finalement brune. L'acide azotique de 1,25 de densité produit une réaction analogue.

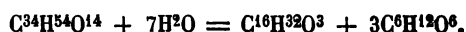
Sur la résine de jalap de Tampico, par M. H. SPIRGATIS (1).

Cette résine, que l'auteur nomme *tampicine*, est extraite du jalap de Tampico (*ipomœa simulans*, Hanbury) en épuisant d'abord la racine par l'eau, la traitant ensuite par l'alcool, évaporant celui-ci, lavant le résidu à l'eau, le redissolvant dans l'alcool et décolorant par le charbon. Les propriétés de la tampicine ressemblent beaucoup à celles de la convolvuline (du jalap ordinaire); elle s'en distingue par sa solubilité dans l'éther. Elle est incolore, translucide, cassante, sans saveur et inodore; ses solutions sont faiblement acides. Elle se distingue de la jalapine par sa composition. Comme la convolvuline, elle donne un acide sous l'influence des alcalis, l'*acide tampicique*. Les acides la dédoublent en sucre et *acide tampicolique*. L'acide sulfurique la colore en jaune, puis la dissout avec une coloration rouge. L'acide acétique bouillant ne l'altère pas. Sa solution alcoolique n'est modifiée par presque aucun sel métallique. La tampicine est plus altérable que la convolvuline sous l'influence de la chaleur; à 100° elle brunit peu à peu à l'air, mais non dans le vide. Elle fond à 130°. Elle renferme $C^{34}H^{54}O^{14}$, tandis que la convolvuline renferme $C^{31}H^{50}O^{16}$ (Mayer).

(1) *Neues Repertorium für Pharmacie*, t. xix, p. 452.—*Zeitschrift für Chemie*, t. vi, p. 667 (1870), n° 21.

L'acide tampicique $C^{34}H^{60}O^{17}$ résulte de la fixation de $3H^2O$ sur la tampicine. C'est une masse amorphe, jaune et brillante, d'une saveur acide et amère; elle est déliquescence, soluble dans l'eau et dans l'alcool, décompose les carbonates. Le sous-acétate de plomb y donne un précipité blanc; l'acétate neutre et le sublimé corrosif n'y produisent qu'un trouble.

L'acide tampicolique résultant du dédoublement glucosique de la tampicine se sépare en flocons jaunâtres ou en masse grenue; on le purifie par cristallisation dans l'alcool faible et décoloration par le charbon. Il se présente alors en aiguilles microscopiques blanches. Il est très-soluble dans l'alcool, peu dans l'éther; sa réaction est acide. Chauffé, cet acide fond, puis se concrète par le refroidissement en une masse cristalline radiée. Chauffé dans un tube, il émet des vapeurs très-irritantes et laisse un résidu de charbon. Séché dans le vide, il a pour composition $C^{16}H^{32}O^3$. Ses sels alcalins sont solubles dans l'eau, la plupart des autres sont insolubles. Le dédoublement de la tampicine en glucose et acide tampicolique peut se représenter par l'équation :

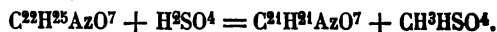


Le sel de sodium $C^{16}H^{31}NaO^3$ forme des aiguilles microscopiques. L'éther $C^{16}H^{31}(C^2H^5)O^3$ cristallise en tables rhomboïdales.

L'activité thérapeutique de la tampicine est analogue à celle de la résine de jalap ordinaire, mais moins prononcée.

Action de l'acide sulfurique sur les alcaloïdes,
par M. H.-E. ARMSTRONG (1).

Lorsqu'on chauffe la narcotine avec de l'acide sulfurique étendu de son volume d'eau, jusqu'à ce qu'il se produise une coloration rougeâtre, on donne naissance à de la diméthylnarcotine (la narcotine elle-même étant, d'après M. Matthiessen, de la triméthylnornarcotine).



Si l'on chauffe plus longtemps, on enlève un nouveau groupe CH^3 , puis probablement un troisième. Seulement les produits sont impurs, car il y a en même temps production de SO^2 et une carbonisation partielle. Gerhardt et Laurent avaient regardé le produit de l'action de l'acide sulfurique sur la narcotine comme des amides mixtes, analogues à la sulfanilide; mais il est probable qu'ils avaient affaire aux sul-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 128 (1871), n° 2.

(2) *Voy. Bulletin de la Société chimique*, t. X, p. 50.

fates de diméthyl- et de méthyl-narcotine; ce qui les confirmait dans cette opinion, c'était que la potasse n'en sépare pas de narcotine : ceci s'explique par la solubilité de la diméthyl-narcotine dans la potasse.

En traitant la codéine par l'acide sulfurique, précipitant par le carbonate de soude et redissolvant le précipité dans l'acide chlorhydrique, l'auteur a obtenu un sel présentant la composition du chlorhydrate de codéine. La codéine n'a donc éprouvé qu'une modification isomérique. Ainsi modifiée, elle est précipitée de ses sels, par un carbonate alcalin, à l'état amorphe. Le chlorhydrate, qui cristallise en pyramides hexagonales, perd toute son eau à 100°, tandis que celui de la codéine ordinaire ne la perd qu'à 120°; la même différence se manifeste pour le chloroplatinate, qui du reste, pour la codéine, est amorphe. Une action plus prolongée de l'acide sulfurique peut enlever de l'eau et même, à ce que pensent les auteurs, du méthyle, et transforme la codéine en apomorphine (1).

La strychnine, la papavérine et d'autres alcaloïdes ne sont pas modifiés par l'action de l'acide sulfurique.

Action de l'acide bromhydrique sur la codéine,
par **M. C.-R.-A. WRIGHT** (2).

MM. Matthiessen et Wright ont fait voir que l'acide chlorhydrique transforme la codéine, d'abord en chlorocodide, puis en apomorphine $C^{17}H^{17}AzO^2$. Il était intéressant d'observer l'action de l'acide bromhydrique.

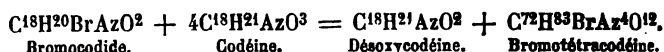
La codéine, chauffée avec 3 à 6 fois son poids d'acide bromhydrique de 1,5 de densité (renfermant 48 % HBr), au bain-marie, donne avec le carbonate de soude un volumineux précipité blanc, ce qui n'a pas lieu avec la codéine. Si l'on interrompt l'opération quand il commence à distiller du bromure de méthyle, le précipité produit par le carbonate de soude renferme au moins trois substances, dont deux sont solubles dans l'éther et la troisième presque insoluble. Ce sont trois bases. L'une est la *bromocodide* $C^{18}H^{20}BrAzO^2$; les deux autres paraissent en dériver : c'est la *désoxycodéine* $C^{18}H^{21}AzO^3$, qui renferme 1 atome d'oxygène de moins que la codéine, et la *bromotétracodéine*



(1) Cette transformation a du reste été effectuée, sous l'influence de l'acide chlorhydrique, par MM. Matthiessen et Wright. (Voy. *Bulletin de la Société chimique*, t. XII, p. 485.)

(2) *Chemical News*, t. XXIII, p. 133. — *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 263 (1871), n° 5.

On peut admettre que ces dernières se forment d'après l'équation



Le bromocodide, assez altérable, est difficile à purifier. Son bromhydrate brut en solution aqueuse, tel qu'on l'obtient par l'action de HBr sur la codéine, laisse déposer après quelques jours un dépôt cristallin qui, repris par l'eau bouillante, fournit de petits cristaux d'un blanc de neige : c'est le bromhydrate de désoxycodéine. La solution de ce sel donne par le carbonate de soude un précipité blanc, qui se colore à l'air en vert foncé et qui est soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme et la benzine. Ce précipité offre les mêmes caractères que l'apomorphine, mais il agit d'une manière beaucoup moins active sur l'économie. La troisième base peut être séparée des autres par son insolubilité dans l'éther. Redissoute avec de l'acide bromhydrique étendu, puis additionnée du même acide concentré, elle donne un bromhydrate floconneux $\text{C}^{72}\text{H}^{83}\text{BrAz}^4\text{O}^{12}, 4\text{HBr}$, donnant avec le carbonate de soude un précipité blanc qui se colore très-vite à l'air en vert foncé. Si on traite la bromotétracodéine de la même manière par l'acide chlorhydrique, on obtient le chlorhydrate $\text{C}^{72}\text{H}^{83}\text{ClAz}^4\text{O}^{12}, 4\text{HCl}$ donnant de même par le carbonate de soude un précipité de chlorotétracodéine, très-oxydable à l'air.

Note sur l'action du chlorure de zinc, de l'acide azoteux et du chlorure de chaux sur la morphine, par M. E.-L. MAYER (1).

Action de ZnCl_2 sur la morphine. Dans la pensée d'enlever à la morphine les éléments de l'eau, l'auteur l'a d'abord chauffée à 150° avec une solution saturée de chlorure de calcium ; mais le résultat fut nul. Une solution concentrée de chlorhydrate de morphine fut alors chauffée pendant une demi-heure à 120° avec une solution de chlorure de zinc (bouillant vers 230°). Il se forme de l'apomorphine et un autre corps insoluble dans l'éther, que l'auteur pense être intermédiaire entre la morphine et l'apomorphine, et ne différer de la première que par une demi-molécule d'eau en moins. Ce second corps cristallise bien ; il est vomitif comme l'apomorphine. L'action du chlorure de zinc produit encore une décomposition plus avancée, et si l'on chauffe à 170° , on n'obtient plus d'apomorphine et l'éther dissout un produit visqueux, brun, basique, que l'auteur se propose d'étudier.

Action de l'acide azoteux. Lorsqu'on dirige un courant d'acide azoteux

[1(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 121 (1871), n° 2.

(par l'acide azotique et l'acide arsénieux) dans de l'eau tenant de la morphine en suspension, celle-ci se dissout après quelque temps en formant une solution fortement colorée qui laisse presque aussitôt déposer un corps jaune; aussi faut-il filtrer très-rapidement. Après vingt-quatre heures, la moitié du produit employé s'est ainsi déposée à l'état de petits cristaux jaunes ou jaune-rouge; la liqueur surnageante est alors beaucoup plus claire et les cristaux ne s'y forment plus que lentement.

Ces cristaux, lavés à l'eau et à l'alcool froid, puis séchés sur de l'acide sulfurique, ont donné à l'analyse des chiffres conduisant à la formule brute $C^{17}H^{20}Az^2O^5$. Séché à 125° , ce corps perd H^2O et brunit, mais sans se décomposer. L'auteur le regarde comme de la morphine nitrosée $C^{17}H^{18}(AzO)AzO^3 + H^2O$. Il colore le chlorure ferrique en noir. Analysé après un traitement à l'alcool bouillant, il a fourni des nombres qui conduisent à une molécule d'eau en plus.

Lorsqu'on le fait bouillir avec de l'eau, il se décompose, et avant l'ébullition déjà, il se dégage un gaz inodore et la liqueur filtrée laisse déposer par le refroidissement un précipité ténu, et quelle que soit la durée de l'ébullition, il reste toujours un résidu qui est insoluble dans l'éther et dans l'alcool, et qui ne colore pas le chlorure ferrique. Il renferme $C^{17}H^{19}AzO^4$ (ou $C^{17}H^{18}AzO^4$). Traité par HCl , il dégage du chlore, et par H^2SO^4 , un gaz inodore. L'auteur ne croit pas à l'identité de ce corps avec l'*oxymorphine* décrite par M. Schutzenberger (1).

Le produit nitrosé primitif, traité par un mélange de 1 p. d'acide sulfurique et de 2 p. d'eau, émet des vapeurs rouges, résultant d'un dégagement de bioxyde, mais il ne se dissout pas dans ce mélange acide; le produit, lavé à l'eau, peut se dissoudre à l'ébullition et cristalliser par refroidissement. Il ne colore pas le chlorure ferrique et renferme $(C^{17}H^{19}AzO^3)^2H^2SO^4$; il contient en outre $2H^2O$, qu'il perd à 125° . Le même sulfate, dont la formule est peut-être $(C^{17}H^{18}AzO^3)^2H^2SO^4$, se produit par l'action de l'acide sulfurique sur le corps insoluble résultant de la décomposition par l'eau bouillante. La base séparée de ce sulfate par l'ammoniaque colore le chlorure ferrique en noir.

Action du chlorure de chaux sur la morphine. Le chlorure de chaux ajouté à une solution de chlorhydrate de morphine en sépare des flocons verdâtres qu'on recueille sur un filtre; la solution renferme le même corps, qui peut être enlevé par l'agitation avec de l'éther. Ce composé fut purifié par redissolution dans l'alcool bouillant, précipi-

(1) *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. IV, p. 176.

tation dans l'eau et redissolution dans l'éther, qui par l'évaporation l'abandonne à l'état d'une huile se concrétant après deux jours en une masse cristalline.

Ce corps, insoluble dans les acides, soluble dans l'alcool, l'éther et l'ammoniacque, a pour composition $C^{17}H^{16}Cl^3AzO^{10}$.

Action du chlorure de zinc sur la papavérine. Le produit de la réaction, à 125°, neutralisé par du carbonate de soude et traité par l'éther, fournit une base dont le chlorhydrate est cristallisable et renferme $C^{40}H^{42}Az^2O^7, 2HCl$, et qui résulte de l'élimination de 1 molécule d'eau de 2 molécules de papavérine.

Sur l'hyoscyamine, par M. E. THOREY (1).

L'auteur donne la préférence au mode suivant d'extraction. On prive la graine de jusquiame pulvérisée des matières grasses par plusieurs traitements à l'essence de pétrole, à la température de 30 à 40°; on traite ensuite à deux reprises le résidu par de l'alcool à 85 centièmes, additionné de quelques gouttes d'acide chlorhydrique, et on laisse macérer pendant 48 heures à 30°, après quoi l'on filtre et l'on distille la majeure partie de l'alcool : il reste ainsi pour 1 kil. de graine 180 gr. d'un liquide acide, jaune, tenant de la résine en suspension.

On précipite le reste de la résine par l'addition de 100 gr. d'eau, on filtre et l'on concentre dans le vide jusqu'à ce qu'il reste environ 90 gr. de résidu. On agite celui-ci avec du chloroforme, pour enlever le reste des impuretés en dissolution, puis on chauffe la solution aqueuse, on l'additionne d'un peu de potasse et on l'agite de nouveau avec du chloroforme qui dissout l'hyoscyamine. Cette dernière solution chloroformique est lavée à l'eau jusqu'à ce que celle-ci ne soit plus colorée en jaune. Enfin on l'agite avec de l'eau acidulée d'acide chlorhydrique. Cette dernière laisse par l'évaporation le chlorhydrate d'hyoscyamine en petites aiguilles jaunâtres groupées en croix.

Le sulfate d'hyoscyamine cristallise en longues aiguilles à faces terminales. La base libre forme une masse blanche, inodore, amère, à réaction alcaline; le chloroforme l'abandonne généralement en tables rhomboïdales et la benzine en fines aiguilles. Elle est soluble en outre dans l'eau chaude, dans l'alcool étendu, l'éther, l'alcool amylique; l'alcool faible n'en dissout que peu. Elle est plus dense que l'eau. Ses

(1) *Pharmaceut. Zeitschrift für Russland* (1869), p. 265. — *Zeitschrift für Chemie*, t. VII, p. 59 (1871), n° 2.

solutions chlorhydrique, sulfurique, acétique, azotique, phosphorique, fournissent des combinaisons bien cristallisées.

L'hyoscyamine donne avec l'iodobismuthure de potassium un précipité amorphe rouge, avec le phosphomolybdate de soude un précipité jaune, devenant bleu ; avec le chlorure d'or, un précipité floconneux devenant cristallin ; avec l'acide picrique, un précipité grenu jaune ; avec la teinture d'iode, un précipité kermès ; avec le tannin, un précipité gris-jaune.

La potasse, les carbonates alcalins et l'ammoniaque ne la précipitent qu'incomplètement de ses solutions salines.

Toutes les parties de la jusquiame renferment de l'hyoscyamine ; les feuilles en fournissent le plus, puis le fruit, la racine et enfin la tige. L'auteur signale encore, parmi les produits accompagnant la jusquiame, une résine et un acide.

Sur un nouvel alcaloïde des quinquinas,

par **M. D. HOWARD** (1).

Les eaux mères obtenues dans la préparation des sels de quinine renferment quelquefois un nouvel alcaloïde isomère de la quinine. L'auteur ne sait pas encore si celui-ci existe dans toutes les variétés de quinquina. On redissout dans de l'éther le mélange d'alcaloïdes précipité de ces eaux mères, on évapore l'éther et on traite le résidu par de l'acide oxalique. On fait cristalliser les oxalates dans une petite quantité d'eau, on les décolore par du charbon et on les fait cristalliser de nouveau. L'oxalate de la nouvelle base cristallise facilement, mais il est difficile à purifier et très-altérable à l'air et à la lumière. Il est extrêmement soluble dans l'eau et encore plus dans l'alcool, mais il ne se dissout pas dans l'éther. Il perd son eau de cristallisation en partie dans le vide et totalement à 100°, température à laquelle il commence à fondre. Son altérabilité rend son analyse difficile : on a trouvé $(C^{20}H^{24}Az^2O^2)^2.C^2H^2O^4 + 9aq$. Il renferme donc 3 moléc. d'eau de plus que l'oxalate de quinine. Le sel qui se prête le mieux à l'analyse est le chloroplatinate $C^{20}H^{24}Az^2O^2, 2HCl, PtCl^4$.

La base libre est une huile jaune, assez soluble dans l'alcool et dans l'éther ; elle se décompose par la dessiccation. C'est une base énergique, qui ne peut être déplacée entièrement par l'ammoniaque. Ses sels sont neutres au papier réactif. L'acide azotique les colore en jaune verdâtre, même dans des solutions étendues.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 130 (1871), n° 2.

**Sur la préparation et la composition de l'hyoscyamine,
par MM. H. HÖHN et E. REICHARDT (1).**

On traite la graine de jusquiame, privée de matière grasse par l'éther, par de l'alcool additionné de quelques gouttes d'acide sulfurique. La solution alcoolique étant distillée laisse un résidu aqueux d'où se sépare une résine. On neutralise cette solution aqueuse filtrée par de la soude et on la précipite par une solution de tannin. On recueille le précipité; on le dessèche sur une plaque de porcelaine déglacée; on le mélange encore humide avec un excès de chaux, puis on l'épuise par de l'alcool fort.

La solution alcoolique, additionnée d'un peu d'acide sulfurique, laisse, par la dissolution, un résidu qu'on traite par l'éther pour enlever encore un reste de matière grasse et de matière colorante; après quoi l'on ajoute de la soude et on traite par l'éther, qui dissout l'hyoscyamine mise en liberté et l'abandonne par la distillation sous la forme d'un liquide oléagineux incolore qui se concrète à la longue. Le liquide d'où s'est précipité le tannate d'hyoscyamine en renferme encore, qu'on peut enlever par l'agitation avec l'éther, après addition de potasse. Enfin, la matière grasse renferme également de l'hyoscyamine qu'on peut en retirer par un traitement à l'eau acidulée.

L'hyoscyamine forme des agrégations cristallines, à consistance creuse, fusibles à 90°. Sa solution aqueuse est alcaline; concentrée, elle est précipitée par la potasse. La solution d'iode y produit un précipité brun. Elle donne avec le chlorure d'or un précipité jaune-brun qui se décompose à la longue; la solution renferme alors de l'acide hyoscinique. Chauffée, l'hyoscyamine dégage d'abord une odeur narcotique, puis l'odeur des combinaisons benzoïques ou salicyliques. Elle a pour composition, en équivalents, $C^{30}H^{23}AzO^6$ (cette formule diffère notablement de celle donnée antérieurement par M. Höhn) (2).

Chloroplatinate $C^{30}H^{23}AzO^6.HCl + PtCl^2$. Précipité résineux, soluble dans l'alcool.

Sulfate $C^{30}H^{23}AzO^6.HO.SO^3 + 4HO$. Aiguilles blanches, radiées.

Chlorhydrate $C^{30}H^{23}AzO^6.HCl + 4HO$. Cristallise plus difficilement que le sulfate.

L'hyoscyamine éprouve, sous l'influence de la baryte, un dédoublement analogue à celui de l'atropine; les auteurs donnent aux produits

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLVII, p. 98. Janvier 1871.

(2) *Bulletin de la Société chimique*, t. xv, p. 138.

de dédoublement les noms d'*hyoscine* et d'acide *hyoscinique*. Après avoir séparé la baryte par un courant d'acide carbonique, on évapore la liqueur filtrée et l'on obtient comme résidu une masse amorphe et jaunâtre. Celle-ci, traitée par de l'eau additionnée d'acide chlorhydrique et agitée avec de l'éther, cède à celui-ci une substance qui reste après distillation à l'état d'un liquide sirupeux acide, se prenant au-dessus de l'acide sulfurique en un amas d'aiguilles brillantes; c'est l'acide hyoscinique; quant à l'hyoscine, elle se trouve dans la portion insoluble dans l'éther.

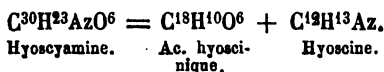
Acide hyoscinique. Cet acide, déjà obtenu par M. Hœhn, fond à 104-105°; chauffé plus fort, il se sublime en partie.

Il est soluble dans l'alcool, dans l'éther et dans l'eau bouillante. Il a pour composition $C^{18}H^{10}O^5 + HO$, et son sel barytique renferme $C^{18}H^9O^3, BaO + 2HO$. Cet acide est isomérique avec l'acide *phlorétique*, décrit par M. Hlasiwetz, qui est bibasique et qui fond à 128-130°. L'acide hyoscinique donne avec les sels de plomb un précipité floconneux blanc, ainsi qu'avec les sels d'argent.

Hyoscine. Le produit brut obtenu par l'action de la baryte sur l'hyoscyamine, étant privé d'acide hyoscinique par l'éther, laisse un résidu qu'on redissout dans l'eau et qu'on prive d'acide chlorhydrique par de l'oxyde d'argent. Le liquide filtré laisse par l'évaporation un produit oléagineux, d'une odeur narcotique, à réaction fortement alcaline et qui cristallise au-dessus de l'acide sulfurique; c'est l'*hyoscine*. Le *chlorhydrate* de cette base cristallise en aiguilles déliquescentes; le *chloroplatinate* est très-soluble dans l'eau, à peu près insoluble dans l'alcool absolu, et cristallise en tables rhomboïdales renfermant



Le dédoublement de l'hyoscyamine peut donc se représenter par l'équation :



Si, pendant ce dédoublement, on recueille l'eau dans un récipient, on peut y constater la présence d'un peu d'hyoscine.

CHIMIE ANIMALE.

Recherches sur les peptones, par M. L. BRUECKE (1).

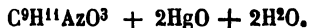
L'auteur envisage comme des peptones les matières albuminoïdes modifiées par la digestion jusqu'à ce qu'elles ne soient plus précipitées par le cyanure jaune, mais encore par le tannin. Ces peptones sont en outre précipitées par l'acide métatungstique, l'acide phosphomolybdique, l'iodomercurate de potassium. L'auteur distingue deux de ces peptones, l'une soluble dans l'alcool et dans l'eau, qu'il nomme *alkophyre*, la seconde soluble dans l'eau, l'*hydrophyre*; l'une et l'autre ressemblent à l'albumine, moins la précipitation par le cyanure jaune et la coloration rouge par le sucre et l'acide sulfurique.

Ces peptones ont été obtenues par la digestion artificielle de la fibrine du sang; le liquide neutralisé fut évaporé à sec et le résidu repris par l'alcool, qui laisse l'*hydrophyre* et dissout le reste. Si Mulder et Lehmann n'ont pas obtenu cette peptone insoluble, cela tient sans doute à ce que la digestion a été poussée trop loin; du reste, d'après l'auteur, l'alcool à 96 centièmes laisse toujours un résidu. Du blanc d'œuf soumis pendant trois mois à la digestion artificielle fournit un résidu semblable, mais exempt d'*hydrophyre*; par contre il y avait de l'*alkophyre* en solution. Le résidu d'*hydrophyre* peut se dissoudre en partie par un mélange d'acide acétique et d'alcool.

La réaction déjà connue de l'oxyde de cuivre et de la potasse sur les matières albuminoïdes et les peptones est très-sensible. Il se forme une coloration pourpre due à l'absorption des radiations vertes et, si elle est intense, des radiations jaunes et bleues.

Combinaisons mercuriques de la tyrosine,
par M. DE VINTSCHGAU (2).

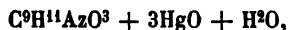
Par le refroidissement d'un mélange bouillant de solutions très-étendues de tyrosine et d'azotate mercurique, on obtient des octaèdres carrés ou des aiguilles microscopiques, peu solubles dans l'eau, renfermant à 100°



(1) *Sitzungsberichte der Akademie zu Wien*, t. LXI, p. 250 (1870).—*Zeitschrift für Chemie*, t. VII, p. 60 (1871), n° 2.

(2) *Zeitschrift für Chemie*, t. VII, p. 62 (1871), n° 2.

On obtient une combinaison amorphe jaune, renfermant, après dessiccation à 100°,



lorsqu'on ajoute de l'azotate mercurique à une solution bouillante de tyrosine aussi longtemps qu'il se forme un précipité.

Sur un mode de préparation de l'acide glycocholique,
par **M. E. DE GORUP-BESANEZ** (1).

On évapore de la bile fraîche au bain-marie, à consistance sirupeuse, on reprend le résidu par de l'alcool à 90 centièmes, et, après avoir distillé l'alcool, on étend au besoin le résidu avec de l'eau et on le chauffe avec un lait de chaux, qui précipite la matière colorante; puis on filtre.

La liqueur, d'un jaune pâle, filtrée et refroidie, est alors additionnée d'acide sulfurique étendu, jusqu'à ce qu'il se produise un trouble persistant; il faut pourtant éviter d'en ajouter un excès. Par le repos, l'acide glycocholique se dépose alors en quelques heures, formant généralement une bouillie cristalline, mais se précipitant aussi quelquefois sous la forme d'une masse visqueuse ne cristallisant qu'après quelques jours ou quelques semaines. On lave à l'eau l'acide glycocholique déposé, on l'exprime, on le redissout dans de l'eau de chaux et on le précipite de nouveau par l'acide sulfurique étendu, ajouté avec précaution.

L'auteur n'a jamais pu obtenir l'acide glycocholique cristallisé par l'évaporation de sa solution alcoolique, il l'a toujours obtenu ainsi à l'état résineux.

Recherches sur l'acide cholique,
par **M. E. DE GORUP-BESANEZ** (2).

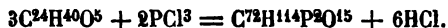
Action du trichlorure de phosphore sur l'acide cholique. L'acide cholique se dissout dans le trichlorure de phosphore en produisant de l'acide chlorhydrique. L'eau sépare du produit de la réaction une masse résineuse blanche qu'on purifie par un traitement à l'eau bouillante jusqu'à cessation de réaction acide, et par plusieurs dissolutions dans la soude et reprécipitations par un acide; dans ces différents traitements on remarque une odeur analogue à celle de l'hydrogène phosphoré.

Le produit ainsi purifié est blanc, pulvérulent et amorphe, d'une saveur légèrement amère, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLVII, p. 286. Mars 1871.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLVII, p. 282. Mars 1871.

et dans le chloroforme, peu soluble dans l'éther. Chauffé sur une lame de platine, il fond et brûle avec une flamme verdâtre en répandant d'épaisses fumées blanches et en laissant un résidu charbonneux renfermant de l'acide phosphorique. Il donne avec le sucre et l'acide sulfurique la réaction de la bile. Sa composition se rapproche de la formule $C^{72}H^{114}P^{20}O^{15}$, et sa formation peut s'exprimer par l'équation



Cette combinaison n'a pas fourni de sels bien définis. Les sels alcalins, solubles dans l'eau, restent après évaporation à l'état de résine jaune; les sels métalliques sont des précipités amorphes, le plus souvent avec excès de base.

La *cholestérine* donne aussi avec PCl^3 des produits phosphorés, difficiles à purifier, se gonflant dans l'eau comme l'amidon.

D'après Lehmann, l'acide cholique donne, par la fusion avec la potasse, les acides palmitique, propionique, acétique et formique; l'auteur n'a pu obtenir que les acides propionique et acétique. La majeure partie de l'acide cholique se transforme par cette opération en une résine analogue à la dyslysine.

Recherches sur le liquide musculaire du dauphin,
par M. O. JACOBSEN (1).

L'auteur a suivi la méthode analytique employée par M. Limpricht pour l'analyse du liquide musculaire du cheval; il a en outre répété cette dernière analyse. Voici les résultats obtenus pour 1000 p.

	Dauphin.	Cheval.
Créatine	6.10	7.60
Sarcine	1.05	1.28
Xantine	traces	0.11
Inosite	0.08	0.30
Acide lactique	7.45	4.47
Tannin	—	0.70

Dans une autre expérience, la chair de dauphin a fourni 6,4 pour 1000 de créatine, et des traces seulement de créatinine. Quant à la chair de cheval, elle a fourni, pour 10 kilogr. seulement, 0 gr. 2 de la combinaison de créatinine et de chlorure de zinc.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLVII, p. 227.

CHIMIE TECHNOLOGIQUE.

Régénération du soufre, des mares ou charriées de soude,
par **M. L. MOND** (1).

Les résidus sont soumis dans les cuves mêmes où l'on a effectué la séparation de la soude, à des traitements successifs par l'air, de manière à transformer les sulfures en sulfites et hyposulfites, puis par l'eau chaude pour les dissoudre.

On arrive facilement à ce résultat en faisant arriver sous pression de l'air dans des cuves, où s'opère la lixiviation de la soude. A cet effet, le double fond est percé de trous. Ce traitement dure 18 à 20 heures.

Les liqueurs concentrées sont précipitées par l'acide chlorhydrique. Les liqueurs contenant un excès de chaux, il ne se produit pas de dégagement d'hydrogène sulfuré. Le soufre précipité est recueilli et traité dans des cornues par de la vapeur d'eau surchauffée. Dans cet état, il est très-pur et peut être employé directement, même à la fabrication de la poudre.

Sur le lithofacteur et la dualine, par M. TRAUZL (2).

Le lithofacteur a la composition suivante :

Nitroglycérine	52 %
Kieselguhr et sable	30
Houille	12
Nitrate de soude	4
Soufre	2

Le lithofacteur n'est donc pas autre chose que de la dynamite additionnée d'environ 20 % de poudre noire très-riche en charbon. Loin d'être préférable à la dynamite, le lithofacteur lui est inférieur.

Le lithofacteur s'enflamme à 120°, tandis que la dynamite ne s'enflamme qu'à 180°.

La présence du nitrate de soude le rend hygroscopique.

Le lithofacteur, par le charbon qu'il contient, produit en brûlant une grande quantité d'oxyde de carbone. Sa puissance dynamique à volume égal est inférieure à celle de la dynamite.

(1) Rapport de M. Abel sur l'Exposition universelle de Londres, de 1871.

(2) *Deutsche Industriezeitung*, n° 29 (1870).

La dualine (1) est une matière explosible d'une composition préférable ; elle se compose de :

Nitroglycérine	50
Sciure fine	30
Salpêtre	20

Fabrication de l'iode, par M. E.-C.-C. STENFORD (2).

Ce procédé consiste à substituer à l'incinération des fucus marins, dans les fosses, la distillation des mêmes plantes séchées et comprimées, dans des cornues chauffées au rouge sombre et analogues à celles employées pour la distillation de la tourbe.

Suivant l'auteur, il ne se perdrait pas d'iode et il se produirait beaucoup moins de sulfures alcalins. Outre l'avantage de pouvoir exploiter en toutes saisons, on obtient, de plus que par l'ancienne méthode, du goudron, de l'ammoniaque, de l'acide acétique, et une variété de charbon pouvant être appliqué à la décoloration et à la désinfection, enfin un gaz applicable à l'éclairage.

Traitement des eaux d'égout,
par MM. D. FORBES et A. PRICE (3).

On additionne les eaux d'égout d'une solution de phosphate d'alumine dans l'acide sulfurique. En ajoutant un lait de chaux, le phosphate d'alumine se précipite entraînant les matières organiques.

Les eaux ainsi traitées sont d'une pureté telle qu'on peut sans inconvénient les envoyer dans les cours d'eau.

Chloruration des minerais, par M. C. STETEFELDT (4).

Le procédé consiste à laisser tomber le mélange de minerai pulvérisé et de sel dans une colonne verticale dans laquelle s'élèvent les produits de combustion.

Les minerais sont presque instantanément chlorurés ; les minerais d'argent, après ce traitement, sont prêts à être lavés ou amalgamés, ceux de cuivre à être lavés ; l'or est débarrassé de soufre et prêt pour l'amalgamation.

(1) *Bulletin de la Société chimique*, 1870, septembre, p. 349.

(2) Rapport de M. Abel sur l'Exposition universelle de Londres, de 1871.

(3) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. III, p. 839.

(4) Patente anglaise, n° 1857, en date du 30 juin 1870.

Fabrication de l'acier, par MM. MASON et PARKES (1).

La méthode consiste à fondre le fer avec un mélange de charbon et d'un chlorure alcalin ou métallique. On ajoute, avant la fusion, une certaine quantité de fonte miroitante. Les chlorures de sodium et de manganèse sont recommandés par les auteurs.

Coulage de l'acier sous pression, par M. WHITWORTH (2).

L'acier coulé en grande masse présente des soufflures. De plus, la présence de cristaux rend le métal cassant et poreux. Cette structure cristalline doit être détruite par le martelage et le laminage. On peut éviter cet inconvénient en soumettant l'acier pendant son refroidissement à une forte pression; alors les cristaux s'enchevêtrent et, grâce à la température élevée à laquelle ils se trouvent, se soudent les uns aux autres, et la cohésion en est de beaucoup augmentée et semble plus grande que celle que produirait le martelage ultérieur.

M. Whitworth comprime dans le moule l'acier encore fluide, à l'aide d'un piston mu par une force hydraulique.

L'application de ce procédé présente des difficultés.

Les moules doivent être fermés d'une manière extrêmement solide. M. Bessemer propose de couler l'acier dans des caisses très-résistantes, munies d'un orifice pour l'introduction du métal fondu. Après la coulée, on fermerait cet orifice par un bouchon à vis. Dans cette enceinte limitée, on produirait, par la combustion d'un mélange d'anthracite et de salpêtre, la pression voulue.

Etude spectrale du convertisseur Bessemer, par M. ROSCOE (3).

On sait que, dans le procédé Bessemer, on doit arrêter la soufflerie au moment exact où le charbon est brûlé (4).

(1) Patente anglaise, n° 2062, 21 juillet 1870.

(2) *Annales industrielles*, 3^e année, p. 930.

(3) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. iv, p. 419. Les résultats consignés dans cette note ont été publiés en partie dans un travail de M. Wattz, réimprimé dans le *Traité d'analyse spectrale* de M. Roscoe, p. 123 (1869).

(4) Au début de la fabrication Bessemer, on faisait passer à travers la fonte en fusion un courant d'air forcé, de manière à oxyder en partie le carbone, et l'on n'arrêtait le courant que lorsque la décarburation était assez avancée pour qu'il ne restât plus que $1/2$ % de carbone.

La principale difficulté consistait donc à déterminer le moment précis où l'on devait arrêter le courant d'air. La méthode actuellement pratiquée est analogue à celle suivie anciennement à Sheffield; elle permet non-seulement d'éviter la

On observait la flamme pour saisir cet instant.

On comprend qu'il doit être plus facile de déterminer la fin de l'opération quand, au lieu de l'œil libre, on se sert du spectroscope.

La flamme du Bessemer, depuis le commencement jusqu'à la fin de l'opération, présente les caractères suivants :

TEMPS EN MINUTES.	ASPECT A L'ŒIL NU.	ASPECT AU SPECTROSCOPE.
Première Phase :		
0' à 4'	Pas de flamme visible.	Spectre continu faible, provenant de parcelles métalliques incandescentes.
4' à 6'	Petites flammes pointues.	Spectre brillant, avec raies intermittentes du sodium.
6' à 8'	Flammes inconstantes avec explosions.	Spectre brillant, raie fixe du sodium, et raies rouges du lithium et du calcium.
Deuxième Phase :		
8' à 10'	Flammes fortes et brillantes.	Les raies précédentes, plus celle du carbone dans le rouge, le vert et le bleu.
10' à 14'	Flamme encore brillante, mais moins forte.	Les raies brillantes du carbone, plus visibles dans le vert que précédemment.
Troisième Phase :		
14' à 16'	Flamme moins brillante et plus petite.	Les raies de carbone diminuent dans le vert.
16' à 18'	La flamme disparaît. On arrête la soufflerie.	Les raies vertes du carbone disparaissent instantanément. — Le spectre est continu.

Outre ces raies dans la flamme du Bessemer, on observe encore celles du fer, du manganèse, de l'hydrogène et de l'azote.

difficulté dont nous parlons, mais elle présente l'énorme avantage de fournir de l'acier, et cela d'une manière constante, avec de bonnes fontes ordinaires.

Cette méthode consiste à oxyder aussi complètement que possible le carbone et le silicium, et à ramener d'abord la fonte à l'état de fer, puis à lui restituer ensuite du carbone, en ajoutant une nouvelle quantité de fonte miroitante. (Ch. G.)

Fabrication du fer et de l'acier, par M. SHERMAN (1).

Pour purifier le fer brut ou l'acier, on les fond et on ajoute à la masse en fusion de l'iode libre ou une de ses combinaisons. L'iode enlève au fer le soufre et le phosphore, en s'y combinant.

Procédé de puddlage, par M. A. PONSARD (2).

On injecte dans le métal fondu un courant d'air par un agitateur tubulaire, protégé contre la chaleur par une circulation d'eau.

Séparation des métaux précieux, du plomb et du zinc, par M. HASELTINE (3).

On fond avec du zinc le plomb contenant l'argent ou les autres métaux. On chauffe cet alliage, dans un four dont le sol est convenablement disposé, à une température telle que le plomb entre seul en fusion et s'écoule. Le zinc reste ainsi avec le métal précieux. On distille le zinc, et le métal précieux reste comme résidu.

Fabrication du coton-poudre, par M. F.-A. ABEL (4).

Le coton, parfaitement séché, est immergé par petites quantités dans un mélange refroidi, composé de 1 p. d'acide nitrique à 1,5 de densité et de 3 parties d'acide sulfurique de 1,85 de densité.

Il est ensuite abandonné pendant 24 heures dans des vases fermés et refroidis, contenant dix fois son poids environ d'un mélange des mêmes acides, afin de le convertir aussi complètement que possible en trinitro-cellulose.

Le coton-poudre est ensuite, au moyen d'un extracteur centrifuge, débarrassé de la plus grande partie de l'excès des acides qu'il renferme; il est alors plongé brusquement et par petites portions à la fois dans un grand volume d'eau. Ce lavage préliminaire a pour but d'éviter les actions secondaires qui nuiraient à la qualité et à la stabilité du produit.

Le coton-poudre est ensuite essoré et lavé deux ou trois fois à grande eau. On le porte alors dans une machine analogue à celle employée pour la production de la pâte à papier, qui le réduit à un état d'extrême division. La pulpe est enfin portée dans des machines

(1) Patente anglaise, n° 2032, en date du 25 juillet 1870.

(2) Brevet français du 11 janvier 1870.

(3) Patente anglaise, n° 3175.

(4) Rapport de M. Abel sur l'Exposition universelle de Londres, de 1871.

à barboter, où elle est battue en tous sens dans un très-grand volume d'eau légèrement chaude, renouvelée plusieurs fois afin de la purifier. Cette dernière opération, très-importante, exige au moins quarante-huit heures.

Les lavages terminés, le coton-poudre en pâte est converti par un premier moulage, et puis par l'action de la presse hydraulique, en masses cylindriques compactes de dimensions variées.

Après la compression, le produit fini est séché sur des plaques chaudes ouvertes sur les côtés à l'air libre, puis empaqueté dans des boîtes en bois léger pour l'emmagasinage ou le transport.

Préparation de luts, par M. FRIEDRICH (1)

On prend du sulfate de baryte que l'on mélange avec une solution de silicate de potasse et de borax.

Il suffit, pour l'appliquer, d'enduire soigneusement de lut l'intérieur des joints avec un pinceau, ou les fuites avec une estompe en papier.

En y ajoutant deux tiers d'argile, on peut l'employer pour les joints devant résister à une très-haute température.

Sur l'influence de quelques sels organiques et minéraux sur la cristallisation du sucre, par M. A. MARSCHALL (2).

On attribue généralement la formation des mélasses aux sels contenus dans les jus sucrés, mais ce que l'on sait à cet égard n'a rien de précis; l'auteur a recherché quel est réellement le rôle de ces sels. A cet effet, il a préparé des solutions des différents sels pouvant exister dans le jus de la betterave. Un volume de 10^{cc} de chacune de ces solutions, d'un titre connu, fut chauffé avec 35 gr. de sucre, au bain-marie, dans des tubes fermés; on laissa ensuite cristalliser le sucre pendant 17 à 21 jours, à la température de 16 à 17°. On déterminait ensuite la teneur de l'eau mère en sel et en sucre. Dix centimètres cubes d'eau pouvant dissoudre 20 gr. de sucre, il y avait donc assez de sucre pour saturer complètement les solutions. Si, l'expérience terminée, les eaux mères renfermaient plus de sucre que n'en contiendrait le même volume d'eau pure, c'était l'indice que le sel mis en expérience avait provoqué la formation de mélasse; si, au contraire, l'eau mère renfermait moins de sucre qu'une solution dans l'eau pure, c'était signe que le

(1) *Bulletin de la Société d'encouragement*, tome XVIII, 2^e série, janvier-juin 1871.

(2) *Zeitschrift für Chemie*, t. VII, p. 62 (1871), n° 2.

sel avait favorisé la cristallisation du sucre, en diminuant sa solubilité.

Voici les résultats obtenus :

1° Sels favorisant la cristallisation : Sulfate de sodium, azotate de sodium, sulfate de magnésium, azotate de magnésium, chlorure de magnésium, chlorure et azotate de calcium; aspartate de potassium, acétate de sodium, butyrate, valérate et malate de sodium;

2° Corps indifférents : Sulfate, azotate et chlorure de potassium; carbonate et chlorure de sodium, chaux caustique; valérate, oxalate et malate de potassium; oxalate, citrate et aspartate de sodium;

3° Sels provoquant la formation de mélasse (mélassogènes) : Carbonate, acétate, butyrate et citrate de potassium.

Ces derniers sont précisément les sels qui cristallisent le plus difficilement, et ce sont exclusivement des sels de potassium. Le carbonate est surtout très-actif et c'est ce qui explique pourquoi le rendement en sucre est plus considérable lorsqu'on neutralise les jus concentrés par de l'acide sulfurique. L'influence des sels favorisant la cristallisation est très-considérable : ainsi le sulfate de magnésium provoque la cristallisation de 10 fois son poids, le chlorure de magnésium de 17 fois, le nitrate de calcium de 4 fois, le chlorure de calcium de 7 1/2 fois son poids de sucre, etc.; observations qui trouveront certainement leur utilité dans la pratique.

La bétaine, que l'auteur a également expérimentée, appartient à la catégorie des corps facilitant la cristallisation. Ainsi une teneur de 3,37 % de bétaine a suffi pour que 100 p. d'eau ne retinssent en solution que 190 parties de sucre au lieu de 200.

Sur le titrage de l'hydrate de chloral, par M. C. MUELLER (1).

On peut facilement déterminer la valeur d'un hydrate de chloral par la quantité de chloroforme produite par l'action de la potasse. Pour déterminer cette quantité de chloroforme, l'auteur introduit 25 gr. d'hydrate de chloral à essayer dans un tube de verre divisé en dixièmes de centimètre cube, puis y ajoute avec précaution, en refroidissant, une quantité de potasse un peu plus forte que la quantité théoriquement nécessaire. Après qu'on n'a plus à redouter une réaction trop vive, on agite doucement le tube, et on termine en agitant plus vivement. Après quelques heures, le chloroforme se sépare et on lit le nombre de divisions. En multipliant le volume occupé par le

(1) *Zeitschrift für Chemie*, t. VII, p. 66 (1871), n° 3.

chloroforme par sa densité, et en tenant compte de la température, on trouve aisément la proportion pondérale de chloroforme. L'hydrate de chloral doit fournir théoriquement 72,2 % de chloroforme.

Sur quelques combinaisons des sels métalliques avec le sucre de canne, par M. C.-H. GILL (1).

On sait que M. Peligot a décrit autrefois une combinaison de sucre de canne et de sel marin. Mitscherlich et plus tard Hochstetter ont nié l'existence de semblables combinaisons du sucre de canne. L'auteur a voulu étudier cette question, qui intéresse l'industrie sucrière. Une solution de sucre, bouillie avec un excès de sel marin, puis abandonnée à elle-même, a fourni après plusieurs mois quelques cristaux petits mais très-nets, dont l'analyse a conduit à la formule



Des solutions de sucre furent de même mélangées aux autres chlorures alcalins, aux bromures et aux iodures. Chaque sel donna lieu à quatre expériences, faites avec 1, 2, 3, 4 molécules de sel pour une double molécule de sucre $2(C^{12}H^{22}O^{11})$.

Aucun des sels de potassium ne fournit de combinaison définie, quoiqu'il se soit produit quelquefois des cristaux bien formés. La combinaison avec le chlorure de sodium qui résultait du mélange avec la plus petite quantité de sel, ou avec 2 molécules de sel, paraissait identique avec celle décrite par M. Peligot. Les cristaux, prismes pyramidés, renferment de l'eau qu'ils perdent facilement à 60-70°; ils cristallisent dans l'alcool à l'état anhydre. Si l'on ajoute de l'éther à la solution dans l'alcool à 75 centièmes, il se dépose une couche oléagineuse dans laquelle des cristaux se forment peu à peu; ces nouveaux cristaux sont identiques avec les cristaux primitifs et renferment



L'auteur n'a pas pu reproduire les cristaux $2C^{12}H^{22}O^{11}.3NaCl.4H^2O$, signalés plus haut.

Avec le bromure de sodium on obtient, quoique difficilement, des cristaux $C^{12}H^{22}O^{11}.NaBr.1\frac{1}{2}H^2O$.

L'iode de sodium fournit de très-beaux cristaux, à composition constante quelque fussent les proportions du mélange.

Cette combinaison peut être recristallisée indéfiniment dans l'eau ou dans l'alcool. Elle renferme $2(C^{12}H^{22}O^{11}).3NaI.3H^2O$.

Les cristaux appartiennent au système oblique; ils ont été mesurés

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 417 (1871), n° 7.

par M. Miller. Le pouvoir rotatoire du sucre n'est pas modifié dans cette combinaison (1).

Les sels de lithium n'ont pas donné de combinaison.

Les sels d'ammonium donnent des résultats variables avec la proportion du sel, et on n'a pas pu isoler de combinaison définie.

Dosage de la glucose à côté de la dextrine par la solution cupro-potassique,

par MM. G. RUMPF et Ch. HEINZERLING (2).

On admet généralement que la dextrine est sans influence sur la liqueur de Fehling et qu'elle n'entrave pas le dosage de la glucose par ce procédé. Dans le fait, ni la potasse, ni les sels de cuivre ne modifient la dextrine de manière à la rendre réductrice. Mais il n'en est pas de même d'une solution d'un tartrate alcalin, aussi une ébullition prolongée de dextrine avec la liqueur de Fehling entraîne-t-elle toujours une réduction du cuivre. La quantité de cuivre ainsi réduite est très-faible et l'erreur qui peut en résulter dans le dosage de la glucose peut facilement être évitée si l'on opère rapidement. C'est pourquoi les auteurs recommandent d'opérer un premier dosage approximatif par la liqueur de Fehling et d'en faire ensuite un second le plus rapidement possible.

Recherche de la dextrine dans le sucre,
par M. C. SCHEIBLER (3).

L'auteur a rencontré dans le commerce un sucre pour lequel le dosage de l'eau, des sels et du sucre donnait un total dépassant 100 %. Il devait donc renfermer une substance ayant un pouvoir rotatoire dextrogyre plus considérable que le sucre; la dextrine est dans ce cas, et la présence de 0,5 % de cette dernière dans le sucre élève de 1,1 à 1,2 % la rotation produite. La présence de la dextrine dans le sucre essayé a du reste pu être constatée directement. Parmi les réactions que fournit la dextrine, il n'en est que deux qu'on puisse utiliser pour sa recherche dans le sucre; ce sont celles que produit l'alcool fort et la solution d'iode. Cependant le trouble produit par l'alcool n'est pas directement concluant, car il peut être dû à des sels minéraux. L'iode

(1) C'est ce qu'a aussi observé M. Maumené pour la combinaison avec le chlorure de sodium, pour laquelle il arrive à la même formule que M. Gill. (Voyez *Bulletin de la Soc. chimique*, 1871, t. xv, p. 1.) (Réd.)

(2) *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. xiii, p. 358 (1870).

(3) *Zeitschrift für Chemie*, t. vii, p. 123 (1871), n° 4.

colore la dextrine en rouge vineux ou en pourpre, et un sucre qui présente cette réaction est évidemment souillé de dextrine.

Pour reconnaître avec certitude la dextrine à côté du sucre, l'auteur dissout 13 gr. de sucre dans 50 gr. d'eau, puis il y ajoute quatre volumes d'alcool à 90-95 centièmes; s'il se produit un trouble on a l'indice de la présence possible de la dextrine. A un autre essai de sucre, en solution aqueuse filtrée, on ajoute quelques gouttes d'une solution d'iode renfermant par litre 15 gr. d'iodure de potassium et 1 gr. d'iode. Enfin, pour doser le sucre à côté de la dextrine on en observe la rotation, puis on intervertit par l'acide sulfurique qui n'altère pas le pouvoir rotatoire de la dextrine lorsque l'on ne prolonge pas l'ébullition, et l'on examine de nouveau au polarimètre, à la manière habituelle.

Préparation de la glycérine, par M. RABBIT (1).

Pour séparer le savon de l'eau on ajoute, au lieu de sel marin, un alcali caustique qui s'empare de la glycérine. La liqueur ainsi obtenue, est recuite avec du suif frais qui se combine à l'alcali, de sorte qu'il ne reste plus que la glycérine en solution aqueuse.

**Essai des sucres renfermant de la glucose,
par M. H. GILL (2).**

On a l'habitude de décolorer par le sous-acétate de plomb les solutions de sucre avant de les soumettre à l'examen optique. Or l'auteur a trouvé que, lorsque le sucre renferme du sucre interverti, ce réactif exerce une grande influence sur la rotation du plan de polarisation. Un examen plus attentif a fait voir que le sous-acétate de plomb ne modifie pas le pouvoir rotatoire de la dextrose, mais bien celui de la lévulose, et cela de telle sorte que toute la lévulose paraît transformée en dextrose. Cette altération du pouvoir optique n'est pas permanente, car la rotation devient régulière lorsque l'on enlève le plomb à la solution. Elle n'est pas due à l'acidité du sel de plomb, car la soude ou l'ammoniaque ne produisent rien de semblable tant qu'elles n'agissent pas chimiquement sur la matière sucrée. Il se forme probablement une combinaison plombique de la lévulose, déviant à droite le plan de polarisation.

L'auteur recommande, pour enlever le plomb, et rendre en même temps la liqueur acide, de traiter celle-ci par de l'acide sulfureux, et

(1) Patente anglaise, n° 1783, en date du 22 juin 1870.

(2) *Journal of the chemical Society*, t. ix, p. 85.

est sans action sur la solution sucrée et qui présente en outre l'avantage d'en compléter la décoloration. L'emploi du sous-acétate de plomb présente aussi un inconvénient pour le dosage par la méthode de Fehling, parce qu'il y a du plomb réduit en même temps que le cuivre.

Sur les réactions de l'acide sulfurique sur les diverses sortes d'huiles, par M. Q.-P. CLARKE (1).

Ces expériences ont été faites sur des huiles aussi pures que possible, dont les poids spécifiques ont été déterminés à la température de 15°.

La proportion de l'huile à l'acide est de 25 gouttes à 1 goutte.

Sous l'influence de l'acide sulfurique (SO^4H^2), l'odeur caractéristique de l'huile est plus nette que par l'action de la chaleur.

Chaque expérience dure dix minutes et les phases sont observées avec une forte loupe.

Acide oléique du commerce provenant de la distillation de l'huile de palmier. Tache rouge-brun, entourée d'un anneau brun foncé. Il se produit de petites particules d'une teinte sombre, qui jaillissent en divergeant comme des rayons à la surface de l'huile. *Par l'agitation*, on obtient un nuance chocolat uniforme dans laquelle se forment graduellement des raies, et une pellicule blanche se dépose. — *Poids spécifique* 0, 902.346; *solidification* à 4°.

Acide oléique (du commerce) provenant de la distillation de la graisse de graine de coton. Tache rouge très-intense avec des anneaux concentriques brun foncé. *Par l'agitation*, la masse prend une nuance uniforme, rouge pourpre, qui se conserve très-longtemps, sans formation de raies. — *Poids spécifique* 0, 915.924; *solidification* à 5°.

Oléine neutre provenant de l'huile de palmier. Tache jaune verdâtre avec un léger noyau; apparition d'un certain nombre de cellules qui bientôt se réunissent au centre et forment un grand noyau brun; rotation rapide de ce noyau et projection de fibres qui se disposent en anneaux concentriques. *Par l'agitation*, on obtient un ensemble de taches brunes et de raies qui donnent à l'huile l'apparence du marbre. — *Poids spécifique* 0, 914.381; *solidification* à 10°.

Oléine neutre provenant du suif. Tache ovale d'une jaune clair; noyau allongé, se terminant par des pinceaux d'où jaillissent des raies de couleur d'œillet; peu à peu la teinte d'œillet s'éclaircit et se ré-

(1) *Moniteur scientifique* (juin 1871).

pand dans toute la masse. *Par l'agitation*, cette couleur passe à l'orangé brun. — *Poids spécifique* 0,917.159 ; *solidification* à 5°.

Huile de lard. Tache jaune-vert, sans noyau ; une teinte brun foncé forme une bordure à la surface de l'huile, sur toute la circonférence, projetant vers le centre des raies de même nuance, jusqu'à ce que cette surface se couvre d'une croûte brun-rouge. *Par l'agitation*, après un certain temps, le liquide se trouve parsemé de taches brunes qui tournent avec rapidité, en dégageant des bulles de gaz. — *Poids spécifique* 0,920.245.

Huile de noix. Tache jaune qui se meut d'un bord à l'autre et donne naissance à une pellicule orangée sur toute la surface de l'huile. *Par l'agitation*, il se produit dans la masse des raies sombres et des bulles de gaz. — *Poids spécifique* 0,921.788 ; *solidification* à 2°.

Huile de castor de l'Inde. Faible tache jaune, avec plusieurs noyaux transparents. *Par l'agitation*, l'huile perd presque toute sa couleur et il se dégage des bulles de gaz. — *Poids spécifique* 0,963.757.

Huile de graine de Doddee. Tache ovale avec des anneaux concentriques d'une teinte rouge foncée, tirant d'autant plus sur le brun que les anneaux sont plus rapprochés du centre ; un noyau noir est animé d'un mouvement rapide de rotation. *Par l'agitation*, la masse prend une couleur brun-noir et s'épaissit rapidement. — *Poids spécifique*, 932.897.

Huile de blanc de baleine. Tache brune entourée d'un très-faible anneau jaune, avec des raies qui partent d'un noyau noir et se dirigent vers la circonférence de la surface. *Par l'agitation*, le liquide devient immédiatement pourpre clair, pourpre foncé et brun-rouge. — *Poids spécifique* 0,885.682.

Huile pâle de veau marin. Tache de nuance orangée, tournant rapidement sur elle-même et projetant des raies d'une couleur purpurine, qui donnent naissance à un grand anneau. *Par l'agitation*, on obtient dans la masse un rouge éclatant, mais se ternissant promptement et bientôt parsemé de taches noires. — *Poids spécifique* 0,926.108.

Huile de Gallipoli (olive). Tache nulle d'abord, apparaissant ensuite faiblement avec une nuance orangée ; formation d'une croûte grise à la surface de l'huile. *Par l'agitation*, la masse se colore successivement en vert et en gris rayé, avec un anneau sombre. — *Poids spécifique* 0,919.628.

Huile du Niger. Nulle couleur au premier instant. Peu à peu la masse s'obscurcit, et des anneaux sombres passent de la circonférence au centre ; en ce point se forme un noyau noir qui s'allonge et se

transforme en ligne droite, produisant finalement une croûte grise à la surface. *Par l'agitation*, on obtient une teinte olive, puis rouge-brun, et enfin vert foncé. — *Poids spécifique*, 928.606.

Huile de résine. Petite tache rouge de sang, à bords bien définis, demeurant parfaitement stationnaire, sans élargissement ni expansion. *Par l'agitation*, la masse se colore en rouge orangé; au bout de quelque temps, il se reforme des taches de sang. — *Poids spécifique* 0.990,606.

Huile vierge d'olive. Pas de tache colorée, mais apparition graduelle, dans la masse liquide, d'un vert jaunâtre. *Par l'agitation*, le tout se colore en vert d'olive. — *Poids spécifique* 0,917.776.

Huile de navette raffinée. Tache d'un jaune brillant, avec des anneaux rouges. La tache se ternit graduellement; elle passe au brun sombre et engendre une croûte brune qui recouvre le liquide. *Par l'agitation*, on obtient une coloration brun-noir. — *Poids spécifique* 0,919.011.

Huile de pavot. Tache immobile, d'un jaune de moutarde, avec des anneaux de couleur orange. *Par l'agitation*, il se produit une nuance buffe et ensuite rouge-brun, avec dégagement de gaz. — *Poids spécifique* 0,926.232.

Huile de moutarde. Tache jaune sombre, avec des raies fibreuses trant sur l'orangé et un noyau qui tourne rapidement. *Par l'agitation*, le liquide devient brun rougeâtre. *Poids spécifique* 0,918.270.

Huile de foie de morue. Tache orangée, avec noyau rouge sombre, donnant naissance à une croûte purpurine qui surnage et brunit promptement. *Par l'agitation*, il se produit d'abord une nuance pourpre blenâtre, puis pourpre rouge et finalement rouge-brun. — *Poids spécifique* 0,924.565.

Huile d'amande. D'abord, pas de coloration ni de tache; au bout d'un instant, tache jaune verdâtre avec un noyau orangé. *Par l'agitation*, le liquide devient olive, puis brun, avec une apparence marbrée. — *Poids spécifique* 9,919,010.

Purification de l'ozokerite, par MM. J. FIELD et SIEMSEN (1).

Cette matière fut signalée par M. Mayer sous le nom de cire minérale. On la rencontre dans les grès de Moldavie, en Gallicie, en Hongrie et en Russie.

Elle est accompagnée généralement d'une huile naturelle qu'on extrait facilement au moyen d'une distillation à feu nu ou par la vapeur d'eau (cette huile peut être employée à l'éclairage).

(1) Rapport de M. Abel sur l'Exposition universelle de Londres, de 1871.

L'ozokerite possède une consistance cireuse et une structure foliée. Son point de fusion varie de 60 à 80° centigrades. Sa composition correspond à

85.75 % de carbone.
15.15 d'hydrogène.

Le procédé suivi pour la purifier consiste à distiller la matière brute, afin de la séparer du corps huileux, puis à soumettre le produit restant à une forte pression; il est toutefois plus avantageux de le mélanger à une matière huileuse pouvant se saponifier facilement avec l'acide sulfurique. Les gâteaux restant après la pression et le traitement sulfurique, sont lavés, fondus et décolorés à l'aide de filtrations successives sur du noir animal.

Dans cet état, l'ozokerite est plus transparente que la cire blanche, dont elle possède la blancheur. Son point de fusion est de 59 à 61° centigrades. Son pouvoir éclairant est supérieur à celui des meilleures bougies.

Sur quelques réactions des acides sulfoconjugués du phénol,
par MM. Charles GIBARD et G. DE LAIRE.

Il y a quelque temps déjà, MM. Dusart et Bardy ont indiqué un procédé pour la préparation de certaines monamines secondaires de la série aromatique (1). Ce procédé, d'après ses auteurs, serait tout à fait général: il consiste à faire réagir les acides sulfoconjugués des phénols, libres ou en combinaisons métalliques, sur une monamine primaire aromatique. En particulier, ils citent la production de la diphenylamine, par l'action de l'acide phénylsulfurique libre ou d'un phénolsulfate alcalin, sur l'aniline, à une température comprise entre 200 et 230°. Ils donnent comme expression de la réaction l'équation suivante:



C'est-à-dire que, d'après ces chimistes, le phénol perdrait l'hydroxyle qu'il contient tandis que le résidu phénylique viendrait remplacer un des atomes de l'hydrogène ammoniacal de l'aniline. Cette réaction ainsi interprétée est en contradiction avec ce que l'on sait de la constitution du phénol et de celle de ses dérivés sulfoconjugués, qui doivent être considérés comme résultant du remplacement d'un atome d'hydrogène du résidu phénylique par le résidu sulfurique,



(1) Brevet Dusart et Bardy, n° 89,672. 19 avril 1870. (*Voy. Bulletin de la Société chimique, nouv. série, 1871, t. xv, p. 155.*)

De plus, il y a quelques années, nous avons essayé, et toujours en vain, d'effectuer la substitution d'un résidu phénylique dans l'aniline, au moyen du phénol.

Le résultat inattendu annoncé par MM. Dusart et Bardy nous a déterminés à entreprendre de nouvelles expériences sur cette question.

En abandonnant pendant quarante-huit heures parties égales de phénol et d'acide sulfurique à 60°, on obtient un mélange d'acides α et β -phénylsulfuriques. C'est avec le mélange de ces acides convenablement purifiés qu'ont été faites nos expériences.

I. *Action des phénylsulfates de sodium sur l'aniline.* Nous avons chauffé pendant deux jours en tube scellé à 250-280° une molécule de phénol-sulfate de sodium et un molécule d'aniline. Le tube contenait une partie liquide et une partie solide. A l'ouverture, il n'y a pas eu de dégagement d'ammoniaque; nous avons constaté seulement l'odeur caractéristique de l'acide sulfureux.

La partie liquide renfermait de l'aniline et du phénol non altéré; la partie solide se composait de sulfate et de sulfure de sodium. Nous n'avons point trouvé de diphénylamine.

Pour effectuer la séparation de l'aniline, du phénol et de la diphénylamine, nous avons eu recours au traitement suivant :

La partie liquide et huileuse est saturée d'abord par l'acide chlorhydrique. On étend ensuite la masse de cinq à six fois son volume d'eau et on l'abandonne à elle-même pendant vingt-quatre heures. Au bout de ce temps, on filtre : la diphénylamine, quand il y en a, reste sur le filtre, la liqueur contient l'aniline et le phénol. L'aniline étant à l'état de chlorhydrate, on agite la liqueur fortement dans un flacon avec de l'éther et on répète ce traitement deux fois. Les liqueurs étherées réunies sont distillées au bain-marie afin d'enlever l'éther. On trouve, en opérant ainsi, dans la cornue, un corps liquide distillant à 187°, fondant à 37°, cristallisant par le refroidissement, possédant enfin tous les caractères du phénol. En opérant avec soin, nous avons retrouvé, à quelques centièmes près, la totalité du phénol correspondant au phénylsulfate employé. La liqueur aqueuse contenant le chlorhydrate d'aniline est traitée par la potasse, l'aniline mise en liberté est réunie au moyen de quelques gouttes d'éther; on la décante et on la rectifie.

II. Nous avons alors répété l'expérience précédente, dans les mêmes conditions de temps et de température, mais en employant, cette fois, un excès d'aniline : deux ou trois molécules d'aniline pour une molé-

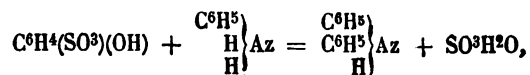
cule de phénylsulfate. A l'ouverture du tube, nous avons constaté un dégagement notable d'ammoniaque

Le contenu du tube est en partie liquide, en partie solide. En traitant la partie liquide, huileuse, comme nous venons de l'indiquer précédemment, nous avons trouvé qu'elle se composait d'aniline, de phénol et de diphénylamine, la partie cristallisée renferme des sulfates, sulfites, hyposulfites et sulfures de sodium.

III. Ces mêmes expériences ont été recommencées avec le phénylsulfate de sodium séché au préalable à 100° et en chauffant quatre jours à 280-300°. Les résultats obtenus, en opérant ainsi, n'ont présenté d'autre différence avec les précédents que celle venant de la production d'une plus grande quantité de sulfure.

De ces expériences, il résulte très-clairement que la formation de la diphénylamine n'est pas due à la substitution du résidu phénylique du phénylsulfate employée à l'hydrogène ammoniacal de l'aniline, mais simplement à l'action de l'aniline sur un de ses sels (1).

En effet, s'il en était autrement, la monamine secondaire ne devrait pas prendre naissance seulement dans le cas où l'on emploie plusieurs molécules d'aniline pour un seul de phénylsulfate, mais elle devrait se former tout aussi bien lorsqu'on fait réagir les deux corps à nombre égal de molécules. Enfin, la production d'ammoniaque observée toutes les fois qu'il y a production de diphénylamine, l'absence d'ammoniaque concordant avec l'absence de diphénylamine, montrent bien que le résidu phénylique qui remplace l'hydrogène ammoniacal de l'aniline vient d'une seconde molécule d'aniline et non point du phénol; car si c'était le phénol ou son sulfodérivé qui réagissaient, il ne devrait pas y avoir de dégagement d'ammoniaque. C'est, du reste, ce qu'admet l'équation de MM. Dusart et Bardy :



et ce qui est contraire à l'observation.

Malgré la netteté de ces résultats, nous avons encore, comme vérification, exécuté les expériences suivantes :

IV. Nous avons chauffé graduellement et en vase clos, de 250 à 280°, du phénolsulfate d'aniline sans excès d'aniline. Nous avons obtenu du phénol (du sulfhydrate ou du sulfure de phényle? en petite quantité),

1) Brevet Ch. Girard et G. de Laire, 21 mars 1866, n° 70,876. — Additions : 1^{er} février 1868; 4^{er} septembre 1869.

du sulfite et du sulfate d'aniline; nous n'avons pas trouvé de diphénylamine.

V. Dans les mêmes conditions que précédemment, nous avons chauffé du phénolsulfate d'aniline avec un excès d'aniline. A l'ouverture du tube, nous avons trouvé qu'il contenait du phénol, des sulfites, sulfates d'aniline et une quantité notable de diphénylamine.

VI. Enfin, nous avons chauffé du phénylsulfate d'ammoniaque en vase clos, graduellement, de 180 à 250°.

S'il était vrai que le résidu phénylique des phénylsulfates pût remplacer un des atomes de l'hydrogène ammoniacal d'une amine, nous aurions dû dans ces conditions obtenir de l'aniline.

Le résultat trouvé a été absolument négatif.

En résumé, la formation de la diphénylamine dans la réaction, décrite par MM. Dusart et Bardy, ne doit pas être attribuée à l'intervention des sulfodérivés du phénol; elle est due simplement à l'action de l'aniline sur un sel d'aniline.

C'est ce que les notions acquises sur la constitution du phénol permettaient de prévoir et ce que l'expérience confirme.

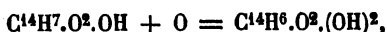
**Sur un produit secondaire de la fabrication de l'alizarine,
par M. C. LIEBERMANN (1).**

Dans la fusion de l'anthraquinone avec la potasse, les produits varient suivant les circonstances : si l'action de la potasse est énergique, il se forme de l'alizarine et de l'acide oxyanthraquinonique ; au contraire, lorsqu'on la modère, par exemple par un mélange de chlorure de sodium ou d'un autre corps inerte, on obtient un corps tout différent de l'alizarine, mais qui possède la propriété de la produire lorsqu'on la fond avec de la potasse, sans mélange. Cette combinaison se rencontre au reste dans tous les échantillons d'alizarine artificielle. On peut l'en séparer en se basant sur sa solubilité dans la baryte, qui forme avec elle une solution brune d'où l'acide chlorhydrique la précipite. Ce précipité, qui est gélatineux, peut se sublimer en flocons jaunes, qui cristallisent dans l'acide acétique en aiguilles jaunes. Cette substance se dissout dans les alcalis avec une coloration brune; elle ne teint pas les mordants et donne avec l'acétate de plomb un précipité jaune clair.

Elle a une si grande analogie avec l'isoalizarine trouvée par M. Rochleder dans la garance, que l'auteur pensait d'abord que c'était

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 108 (1871), n° 2.

elle qui accompagnait également l'alizarine artificielle. Il n'en est rien pourtant, car, ainsi que l'a montré l'analyse, elle constitue l'*oxyanthraquinone* $C^{14}H^7.O^2.OH$. Son oxydation à l'état d'alizarine, sous l'influence de la potasse fondue :



explique pourquoi l'anthraquinone monobromée donne la dioxyanthraquinone et non la monoxyanthraquinone.

Sur quelques dérivés azotés de l'anthraquinone,
par **MM. R. BOETTGER et Th. PETERSEN** (1).

L'anthraquinone, qui résiste si énergiquement à l'action de l'acide azotique seul, se nitifie facilement lorsqu'on mélange ce dernier d'acide sulfurique (Fritzsche, Liebermann). Le produit est de la *dinitranthraquinone*, qui se précipite en flocons blanc jaunâtre lorsqu'on verse la solution acide dans l'eau; elle se dépose en petits cristaux monocliniques grenus de ses solutions dans l'alcool, la benzine ou l'éther, dans lesquels elle se dissout du reste fort peu. Chauffée à 252°, elle s'agglutine en une masse brune qui, chauffée plus fort, se sublime, en se charbonnant en partie, en aiguilles brunâtres ou jaunes, disposées en croix. Elle fournit avec différents hydrocarbures des combinaisons cristallisées, comme l'a fait voir M. Fritzsche. Cette dinitranthraquinone, fondue avec de la potasse, fournit de l'alizarine.

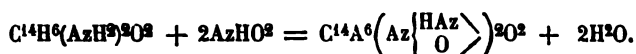
La dinitranthraquinone, réduite par une solution alcaline d'oxyde stanneux, donne la *diamido-anthraquinone*, déjà décrite par M. Boettger sous le nom d'*orange d'anthracène* (2). La préparation de cette amide a lieu le plus facilement par le sulfhydrate de sodium, qui produit à chaud une solution vert émeraude, d'où l'amide se dépose bientôt à l'état d'une poudre rouge de cinabre, soluble dans l'alcool, l'éther, l'éther acétique, avec une couleur hyacinthe; elle se dissout facilement dans les acides concentrés, mais se dépose de nouveau peu à peu lorsqu'on étend d'eau. Elle fond à 236°, mais se sublime déjà à une température inférieure en aiguilles aplaties, d'un rouge grenat à reflets verdâtres. Vus au microscope, ces cristaux, ainsi que ceux qui se déposent des solutions alcoolique ou étherée, apparaissent comme de longs prismes droits, probablement rhomboïdaux. La potasse fondue transforme cette amide en alizarine.

Lorsqu'on fait passer un courant d'acide azoteux dans l'amide, en

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 226 (1871), n° 5.

(2) *Bulletin de la Société chimique*, t. XIV, p. 463.

solution dans l'éther (ou dans l'acétate d'éthyle), il se sépare une poudre violette assez altérable, se décomposant vers 68° avec explosion, en laissant un résidu charbonneux. L'analyse de différents échantillons de ce produit a conduit à la formule $C^{14}H^8Az^4O^4$. Ce corps est soluble dans l'alcool et dans l'eau, insoluble dans l'éther. Par l'ébullition de ses solutions, ou à la longue à froid, il laisse déposer un produit brun et de l'amide régénérée, sans dégagement sensible d'azote. Les auteurs regardent ce corps comme de la dioximidamidanthraquinone formée d'après l'équation :



Les auteurs ont obtenu une fois, par l'action de l'acide nitreux sur l'amide, un composé résineux brun détonant par le frottement, en dégageant beaucoup d'azote; c'était peut-être de l'azotite de tétrazo-anthraquinone.

L'acide sulfurique concentré agit sur la dinitranthraquinone en produisant une matière colorante rouge-violet : on emploie 18 p. d'acide pour 1 p. d'amide et l'on chauffe au bain-marie; vers 200° il se dégage de l'acide sulfureux et la solution se colore en rouge-brun. Quand le dégagement du gaz sulfureux a cessé, on introduit la solution dans de l'eau. Il se précipite des flocons bruns qu'on purifie par dissolution dans de la potasse et reprécipitation par un acide, puis par redissolution dans l'alcool et évaporation.

Ce produit est une nouvelle matière colorante très-stable, un peu soluble dans l'eau avec une couleur fleur de pêcher, soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, avec une belle coloration rouge-violet, peu soluble dans la benzine. Elle se sépare par l'évaporation de ses solutions en prismes cristallins ou en croûtes à reflets mordorés. L'acide acétique la dissout avec une couleur rouge fuchsine, les alcalis avec une coloration bleu-violet. Chauffée, elle fond, puis se sublime en partie, tandis que la plus grande portion se charbonne.

Cette matière colorante possède une composition répondant à la formule $C^{14}H^6Az^2O^4$. Elle colore le coton en violet, sans mordant. Traitée par la potasse fondue, elle dégage de l'ammoniaque sans produire d'alizarine. Quant à la constitution de cette matière, les auteurs discutent quelques hypothèses sans arriver à une conclusion; ils poursuivent leurs recherches.

**Remarques sur la note précédente,
par M. C. LIEBERMANN (1).**

L'auteur avait entrepris des recherches analogues sur la binitranthraquinone, comme complément du grand travail fait par lui avec M. Graebe.

L'antraquinone binitrée est facilement réduite par l'étain et l'acide chlorhydrique en donnant une poudre rouge qui se sépare par l'ébullition de la masse brute avec l'eau. Cette poudre possède la composition de la *diamidanthraquinone*; elle se dissout dans les acides concentrés, cristallise dans la benzine, et peut se sublimer en longues aiguilles déliées; elle ne donne pas de matière colorante par l'action de l'acide sulfurique concentré. Le produit de l'action de la potasse fondue sur cette amide est regardé par MM. Boettger et Petersen comme de l'alizarine; cependant il présente avec celle-ci des différences qui permettent de douter de cette identité.

La matière colorante produite par l'action de l'acide sulfurique sur la binitranthraquinone avait déjà été mentionnée par l'auteur, qui ne l'avait obtenue qu'à l'état d'une poudre noire amorphe. Chauffée à 200° avec de l'eau, elle donne un magma cristallin, sublimable avec une décomposition partielle en aiguilles d'un vert métallique, ressemblant à la naphthazarine. Les vapeurs de ce produit sont remarquables par leur ressemblance avec les vapeurs d'indigo.

**Extraction de l'huile des graines du coton (*Gossypium herbaceum*),
par MM. ROSE et GIBSON (2).**

La graine de coton restant adhérente à la fibre cotonneuse après l'égrenage, est séparée mécaniquement, au moyen de cylindres de construction spéciale, du bourrelet fibreux qui l'encroûte; un seul traitement alcalin suffit pour rendre alors la fibre assez lâche et permettre de séparer la graine au moyen de lavages. La fibre peut être traitée directement ou être vendue brute pour la fabrication du papier; la graine pressée fournit une matière huileuse très-recherchée.

D'après MM. Rose et Gibson, la récolte de l'année dernière a donné pour 800,000 tonnes de coton un résidu de 1,958,620 tonnes de graines, d'où ils auraient extrait 274,206 tonnes de matière filamenteuse, 311,420 tonnes d'huile brute et 726,648 tonnes de tourteaux.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 230 (1871), n° 5.

(2) Rapport de M. Abel sur l'Exposition universelle de Londres, de 1871.

Sur l'acide anthraflavique, par M. Ed. SCHUNCK (1).

L'auteur a observé la formation d'un produit accessoire de la fabrication de l'alizarine par l'anthracène. C'est un corps qui, par ses propriétés physiques, se confond presque entièrement avec la monoxyanthraquinone décrite récemment par M. Liebermann et qui, comme celle-ci, fournit de l'alizarine par la fusion avec la potasse. L'auteur assigne à ce composé la formule absolument improbable $C^{15}H^{10}O^4$ (l'anthracène renfermant C^{14}) et lui donne le nom d'*acide anthraflavique*.

Sur un dissolvant de l'indigo bleu, par M. V. WARTHA (2).

MM. de Aguiar et Alex. Bayer ont montré qu'on peut purifier l'indigo par dissolution dans l'aniline. L'auteur a expérimenté différents autres dissolvants.

L'essence de térébenthine de Venise dissout à l'ébullition l'indigo-tine avec la même coloration bleue que l'acide sulfurique. Par le refroidissement il se dépose de beaux cristaux tabulaires brillants, d'un rouge cuivré; ces cristaux peuvent facilement être débarrassés de leur dissolvant par des lavages à l'éther ou à l'alcool. La paraffine dissout aussi l'indigo, mais avec une coloration rouge semblable à celle de la vapeur d'indigo, et présente le même spectre d'absorption. Les cristaux prismatiques, séparés par refroidissement, peuvent être purifiés par des lavages à la benzine. L'essence de pétrole dissout aussi l'indigo avec une couleur cramoisi. Il en est de même du blanc de baleine. La stéarine, enfin, dissout l'indigo avec une coloration bleue.

Teinture à l'indigo, par M. J. DE VEWEIRNE (3).

Pour augmenter l'effet tinctorial de l'indigo, l'auteur prépare un mélange de 1 kilog. d'indigo, 1 kilog. de zinc, 1 kilog. de garance, 100 gr. de chlorure d'étain et 1,000 litres d'eau froide.

Puis on ajoute à ce mélange 1 kilog. de chaux éteinte. On peut teindre à froid.

Préparation de couleurs d'aniline, par M. PINKNEY (4).

L'invention a rapport à la production du vert de pourpre, et surtout du noir d'aniline, et consiste dans l'emploi d'un sel de nickel, à la

(1) *Chemical News*, t. XXIII, p. 157.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 334 (1871), n° 6.

(3) Patente anglaise, n° 1758. Date du 20 juin 1870.

(4) Patente anglaise, n° 1863, en date du 30 juin 1870.

place des sels ou combinaisons de cuivre, en combinaison avec un composé oxydant quelconque, qu'on fait réagir sur le sel d'aniline.

Teinture du feutre en bronze (1).

On fait bouillir 10 kil. de feutre, pendant une heure, dans un bain composé de :

0^{kil}.250 bichromate de potasse,
0 » 095 acide sulfurique,
0 » 250 bitartrate de potasse ;

puis on les y abandonne pendant 24 heures. Pour les débarrasser de l'excès de mordant, on les presse dans un endroit frais et on les teint sans les laver.

La teinture en bronze clair, un peu jaunâtre, s'obtient en faisant bouillir le feutre mordancé, pendant une heure, dans le bain suivant :

0^k.500 bois de fustet,
2^k.000 bois jaune,

et en le laissant encore pendant une heure dans le bain bouillant.

On peut assombrir la nuance avec un peu de bois de campêche. Du reste, il est facile de varier les nuances en ajoutant au bain précédent du cudbear et du campêche.

Pour les teintes de bronze foncées, il ne faut pas employer plus de 2 kil. de fustet pour 10 kil. de feutre.

La plupart des chapeaux en feutre sont teints par ce procédé.

(1) *Bulletin de la Société d'encouragement*, 2^e série, t. xviii, juillet 1871.

TABLE ALPHABÉTIQUE DES AUTEURS

(TOME QUINZIÈME, NOUV. SÉRIE, 1871)

A

- ABEL. Fabrication du coton-poudre, 303.
 ABELJANZ. Recherches sur l'éther bichloré, 74.
 ADOR (E.) et F. MEYER. Acide sulfanique, 241.
 AGUIAR (A. A. de) et AL. G. BAYER. *Voy. BAYER.*
 ANMANN (H.). Action de l'hydrogène sur l'essence d'amandes amères, 257.
 ANNAHEIM (J.). Dérivés de l'oxysulfobenzide, 111.
 ARMSTRONG (H. E.). Action de l'acide sulfurique sur les alcaloïdes, 288.
 ARZRUINI. Urées sulfurées, 202.

B

- BAEYER (A.). Acide mellitique, 267.
 BALLO (M.). Sur l'hydrate de sulfure de carbone, 41.
 BALLO (M.) et F. SAJEHELTY. *Voy. SAJEHELTY.*
 BALMAIN et MENZIES. Conservation de l'acide sulfurique, 144.
 BANNOW. Cyanate de potassium isomérique, 194. — Guanidine, 202.
 BARDY (Ch.). Matières colorantes de la méthylidiphénylamine, 154.
 BARDY (Ch.) et L. DUSART. Bases organiques propres à la production de matières colorantes, 155.
 BARDY (Ch.), POIRRIER et LAUTH. *Voy. POIRRIER.*
 BARRINGER (J.) et R. FITTIG. Recherches sur les acides sorbique et parasorbique, 93.
 BARTH (L.). Transformations du phénol, 101.
 BAUER (A.). Sur un alliage de plomb et de platine, 49.

- BAYER (Al. G.). Cyanméthine, 203.
 BAYER (Al. G.) et A. A. DE AGUIAR. Naphtazarine, 280.
 BECHERHINN (C.). Monacétorosaniline, 251.
 BEILSTEIN (F.) et A. KULBERG. Sur l'orthonitrotoluol, 115. — Sur l'acide parachlorobenzoïque chloré, 115. — Orthotoluidine nitrée, 249. — Tolylène-diamines, 249.
 BENDER (C.). Sur l'hydrate d'oxychlorure de magnésium, 42.
 BÉRARD. Purification de l'anthracène, 3.
 BIOT et THIRIAULT. Mordant pour teindre le coton en bleu d'aniline soluble, 152.
 BIRNBAUM (C.) et C. CHOJNAKI. Dosage de l'acide phosphorique dans les phosphorites, 62.
 BLUMSTRAND (C. W.). Recherches sur les acides conjugués du soufre, 42.
 BOETTGER (R.) et Th. PETERSEN. Dérivés nitrés de l'anthraquinone, 316.
 BOLAS (Th.). Distillation de la glycérine, 233.
 BOUCHARDAT (G.). Reproduction artificielle de la dulcité, 3, 21.
 BOUCHUT (E.) et E. BOURGOIN. *Voy. BOURGOIN.*
 BOURGOIN (Edme). Electrolyse de l'acide phtalique, 8.
 BOURGOIN (E.) et E. BOUCHUT. Recherches chimiques et physiologiques sur la nature des principes purgatifs du séné de la Paltre, 12.
 BRÜCKE (L.). Peptones, 296.
 BRUNNER (H.). Recherches sur l'acide désoxalique, 65.
 BUCHANAN (J. J.). Formation et décomposition des acides chlorés, 209.
 BUFF (H. L.). Crésol du goudron de houille, 252.
 BUNGE (N.). Electrolyse de quelques combinaisons chimiques, 71.
 BUTLEROW (A.). Action de l'oxychlorure de carbone sur le zinc-méthyle, 67.

C

- CARIUS (L.). Sur les éthers sulfoniques, 78. — Dilatation de l'éthylsulfonate d'éthyle, 221.
 CASSELMANN (Art.). Semence du garou, 138.
 CHAMPION (P.). Acides sérrique et lanuginique, 285.
 CHAPMAN (E. T.). Action de l'acide sulfureux sur les azotites alcooliques, 81.
 CHOJNAKI (L.). Combinaisons de l'éthylène avec les bromures de fer et de platine, 68.
 CHOJNAKI (C.) et C. BIRNBAUM. *Voy.* BIRNBAUM.
 CHOJNAKI (C.) et C. LIEBERMANN. *Voy.* LIEBERMANN.
 CHURCH (A. H.). Acide cycloppique, 136.
 CLARKE (Q. P.). Caractères des huiles, 309.
 CLAUDT. Extraction de l'argent contenu dans les pyrites de cuivre, 146.
 CLAUS (Ad.). Acides sulfazotés, 179. — Action de l'acide azoteux sur l'urée, 200. — Décomposition des sulfurées par l'acide azoteux, 204.
 CLAUS (Ad.) et KRALL. Action du SCl sur l'aniline, 238.
 CLEVE. Bases ammoniacales du platine, 161.
 CORNU. Spectres des vapeurs métalliques, 5.
 COSSA (Alf.). Sur l'amalgame d'aluminium, 49.

D

- DARMSTAEDTER (L.). Nitrochromates de potassium, 188.
 DARMSTAEDTER (L.) et R. NATHAN. Sur l' α -naphтол mononitré, 134.
 DECLAT. Conserves alimentaires, 159.
 DEWAR (J.). Oxydation de la picoline, 271.
 DITTMAR (W.) et A. KÉKULÉ. Sur un acide glycolique aromatique, 125.
 DIVERS (Ed.). Sur les combinaisons d'anhydride carbonique, d'ammoniaque et d'eau, 52. — Sels de bioxyde d'azote, 176. — Action de la chaleur sur l'azotate d'argent, 178.
 DRECHSEL (E.) et FINKELSTEIN. Combinaisons phosphorées, 223.
 DUFART (L.) et Ch. BARDY. *Voy.* BARDY.

E

- EMMERLING (A.) et C. ENGLER. Synthèse de l'indigo, 126. — Dérivés de l'acétophénone, 272.
 ENGLER (C.) et A. EMMERLING. *Voy.* EMMERLING.
 ENGLER (C.) et O. NASSE. Sur l'ozone et l'antozone, 28.
 ERLENMEYER (E.). Oxydation de l'alcool butylique de fermentation, 91. — Synthèse des guanidines substituées, 91.
 ERLENMEYER (E.) et C. HELL. Sur les divers acides valérianiques, 90.

F

- FALK (F. A.). Sur l'acide oxamyl-sulfonique ou amyliséthionique, 79.
 FIELD (J.) et SIMSEN. Ozokérites, 311.
 FINKELSTEIN et E. DRECHSEL. *Voy.* DRECHSEL.
 FITTIG (R.) et J. BARRINGER. *Voy.* BARRINGER.
 FITTIG (R.) et J. REMSEN. *Voy.* REMSEN.
 FLEISCHER (E.). Séparation et dosage du nickel et du cobalt, 61. — Sulfo-cyanate de potassium isomérique, 193.
 FLUCKIGER. Réaction du silicate de potasse, 188.
 FORBES (D.) et A. PRICE. Eaux d'égouts, 300.
 FRICK (F. G.). Sur l'acide bromonitrobenzolsulfureux et ses dérivés, 112.
 FRIEDBURG (L. H.). Formation de l'acide orthomonobromobenzoïque, 254.
 FRIEDEL (Ch.) et R. D. SILVA. Propylène chloré, 4. — Action de ICI sur le chloroforme, 6.
 FRIEDRICH. Luts, 304.

G

- GEUTHER (A.). Acétate triéthylque, 207.
 GEUTHER (A.) et A. MICHAELIS. Action de $\text{PCl}_3 + \text{Br}_2$ sur l'acide benzoïque, 253.
 GEUTHER (A.) et STAPFF. Dérivés chlorés du chlorure d'éthyle, 220.
 GIBSON et ROSE. *Voy.* ROSE.
 GIESECKE (Ad.). Recherches sur l'essence de rue, 95.
 GILL (C. H.). Combinaisons des sels avec

- le sucre, 306. — Essai des sucres, 308.
- GIRARD (Ch.) et G. E. C. DE LAIRE. Couleurs dérivées des monamines tertiaires, 156. — Réactions des acides sulfoconjugués du phénol, 312.
- GIRARD (Ch.), A. MILLOT et G. VOST. Sur la nitroglycérine et les diverses dynamites, 149.
- GLINSKY (G.). Cyanochlorhydrine de la glycérine éthylique, etc., 73. — Sur l'hydrate de l'aldéhyde chloracétique, 75.
- GLUTZ (L.) et L. SCHRANK. Sur l'amido-sulphophénol, 111.
- GOBE. Fluorure d'argent, 187.
- GORUP-BESANZ (E. de). Acide glycolique, 297. — Acide cholique, 297.
- GRABBE (C.). Sur une nouvelle classe d'alcools, 100.
- GRAM (Ferd.). Distillation d'un mélange de butyrate et d'acétate de potassium, 233. — Acides gras de l'eau-de-vie de marc, 235.
- GRUBER (A.) et H. HUBNER. *Voy. HUBNER.*
- GUSTAVSON (G.). Sur les combinaisons halogénées du bore, 55.
- GUTZKOW (F.). Méthode de séparation industrielle de l'or et de l'argent, 147.
- GUYOT. Faits relatifs au sélénium, 186. — Bromure de soufre, 187.
- HASLITINE. Séparation des métaux précieux, 303.
- HENRY (W.). Action de l'ammoniaque sur les acides α -chloro et β -iodopropioniques, 84. — Sur le diglycolamido-nitrate d'argent, 85. — Éthylène-lactate doublé de zinc et de calcium, 229. — Décomposition des acides éthylidène-chloropropionique et éthylène-iodopropionique, 230. — Acide lactique des muscles, 231.
- HENRI (J.). Purification du tannin, 157.
- HENSELING (Ch.) et G. RUMPF. *Voy. RUMPF.*
- HILL (C.) et E. ERLENMEYER. *Voy. ERLENMEYER.*
- HENRY (L.). Chlorure d'iode, 28. — Éthers et alcools des acides polyatomiques, 218.
- HOFMANN (H.). Sur l'hyoscyamine, 138.
- HOFMANN (H.) et E. REICHARDT. Hyoscyamine, 294.
- HOFMANN (A. W.). Hydrogène phosphoré pur, 175. — Éthers isodicyaniques, 195. — Biuret et combinaisons analogues, 197. — Phosphines, 221. — Phosphines primaires et secondaires, 224.
- HOPPE-SEYLER (F.). Formation de la pyrocatechine par les hydrates de carbone, 98. — Acide lactique obtenu par le sucre sans fermentation, 231.
- HORSIN-DÉON (P.). Hydrosucro-carbonate de chaux, 22.
- HOWARD (D.). Nouvel alcaloïde des quininas, 293.
- HUEBNER (H.) et A. GUÉROUT. Sur les chlorures de soufre, 37.
- HUEBNER (H.) et Fr. MUELLER. Sur le bromosulfotoluol, 116. — Sur l'acide crésyle-sulfureux, 247.
- IENA (A.) et H. LIMPRICHT. Sur la benzoin, 117.
- JACOBSEN (Osc.). Dérivés chlorés de l'éther, 212. — Combinaisons du chloral, 216. — Liquide musculaire du dauphin, 298.
- JANNASCH (P.). Produits d'oxydation du durol, 133, 275. — Xylène cristallisable, 275.
- JEKYLL (W. R.). Diallyle, 232.
- JERMOLAJEW (M.) et N. MENSCHUTKIN. *Voy. MENSCHUTKIN.*
- JOHANNSEN (E.). Action de la chaux et de la baryte sur le chlorure platinique, 58.
- JUNGFLEISCH. Expériences sur les matières explosibles, 2. — Influence des oxydes de manganèse, etc., sur la décomposition du chlorate de potasse, 6.
- KACHLER (J.). Combinaisons camphoriques, 279. — Essence de camomille bleue, 286.
- KEKULÉ (A.) et W. DITTMAR. *Voy. DITTMAR.*
- KESSLER (F.). Dosage du phosphore dans le fer, 63.
- KIND. Sur l'isotaurine, 78.
- KNAB (H.). Teinture du coton par les couleurs d'aniline, 155.
- KNOP (A.). Acide titanique cristallisé dans le sel de phosphore, 190.

- KNOP (W.). Produits de dédoublement des matières albuminoïdes, 141.
- KRALL (W.) et Ad. CLAUS. *Voy.* CLAUS.
- KRASOWSKY. Réaction du mercurallyle, 82.
- KRAUT (C.). Sur la salirétine, 120. — Action des sels sur l'alcool, 211. — Dérivés acétiques de la pipéridine, 236.
- KREUSLER et H. RITTHAUSEN. *Voy.* RITTHAUSEN.
- KUHLBERG (A.) et F. BEILSTEIN. *Voy.* BEILSTEIN.
- KUNDT (A.). Spectre du peroxyde d'azote, 86.
- L.
- LADENBURG (A.). Sur le stannotriéthylphényle, 69. — Réactions du stannotriéthyle, 69.
- LAIRE (G. E. C. de) et Ch. GIRARD. *Voy.* GIRARD.
- LASCHINOFF. Perfectionnement de la pile de Bunsen, 145.
- LAUTH (Ch.), POIRRIER et BARDY. *Voy.* POIRRIER.
- LAZORENCO. Benzoylanilide nitrée, 258.
- LENNEP (J. Reters van). Acide bromosulfobenzoïque et dérivés, 255.
- LETTIS (E. A.). Constitution des hyposulfites, 44.
- LIEBEN (Ad.). Action du chlore sur l'alcool absolu, 77. — Iodobenzyle, 114.
- LIEBEN (A.) et A. ROSSI. Recherches sur les alcools normaux, 81. — Transformation de l'acide formique en alcool méthylique, 206.
- LIEBERMANN (C.). Naphtazarine, 128. — Produit secondaire de la fabrication de l'alizarine, 315. — Sur les dérivés nitrés de l'anthraquinone, 318.
- LIEBERMANN (C.) et C. CHOJNAKI. Action de H^2SO_4 sur l'acide opianique, 283.
- LIEBREICH, SCHUR et WICHELHAUS. Désinfection, 159.
- LIMPRICHT (H.) et A. IENA. *Voy.* IENA.
- LIMPRICHT (H.) et SCHWANERT. Benzoïne, 260. — Combinaisons tolaniques, 262.
- LINDEMANN (Ed.). Notices préliminaires, 72. — Aminamides de la série grasse, 208.
- LIUVILLE. Foies atteints de dégénérescence amyloïde, 6.
- LIPPMAHN (E.). Ethers du phénol, 237.
- LIPPMAHN (E.) et A. SPERLICH. *Voy.* SPERLICH.
- LOEW (O.). Antozone, 32. — Transformation de l'albumine en urée, 140. — Solubilité des oxydes de cuivre et de fer dans les alcalis, 191.
- LOSANITSCH (M.). Diphényle tétranitré, 263.
- LWOW. Hydrocarbures C^8H^{14} , 93.
- M.
- MARKOWNIKOW (W.). Acides oxy-isocaprylique, etc., 91.
- MARSCHALL (A.). Influence des sels sur la cristallisation du sucre, 304.
- MASON et PARKES. Acier, 301.
- MAUMENE. Sucrate de sel marin, 1.
- MAYER (E. L.). Action du chlorure de zinc, etc., sur la morphine, 290.
- MAYER (Loth.). Sur l'isomorphisme du nitrate de soude et du spath calcaire, 48.
- MEDICUS (L.). Combinaisons de quelques aldéhydes avec les amides, 99.
- MENSCHUTKIN (N.) et M. JERMOLAJEW. Chloracétamide et iodacétamide, 210.
- MENZIES et BALMAIN. *Voy.* BALMAIN.
- MERZ. Teinture au vert à l'iode, 153.
- MERZ (V.) et W. WEITH. Aniline sulfurée, 106. — Sur l'essence de moutarde phénylique et l'acide amidobenzoïque, 116. — Thianiline et thiotoluidine, 238.
- MESSEL et STRECKER (Ad.). *Voy.* STRECKER.
- MEYER (V.) et E. ADOR. *Voy.* ADOR.
- MICHAELIS (A.). Action de l'ammoniaque sur le chlorure de thionyle et le chlorure de sélénium, 37. — Chlorures de l'acide sulfurique, 182. — Action de PCl^3 sur les anhydrides et sur les chlorures, 185. — Action du chlorobromure de phosphore sur SO^2 , 186.
- MICHAELIS (A.) et A. GEUTHER. *Voy.* GEUTHER.
- MILLOT (A.), Ch. GIRARD et G. VOCT. *Voy.* GIRARD.
- MOND (L.). Régénération du soufre des marcs de soude, 299.
- MORTON (E. H.) et T. S. THORPE. *Voy.* THORPE.
- MUELLER (C.). Dosage de l'hydrate de chloral, 305.
- MUELLER (Fr.) et H. HUEBNER. *Voy.* HUEBNER.
- MURETOW (D.). Acide dinitrobenzoïque, 119.

N

NAESE (O.) et C. ENGLER. *Voy. ENGLER.*
NATHAN (R.) et L. DARMSTAEDTER. *Voy.*
DARMSTAEDTER.
NICHOLS. Solubilité des oxalates alcalins, 206.
NORTON (Sydney). Sur un nouveau chlorure de platine, 61.

O

OUDEMANS (JUN.). Composition de l'huile de palme, 140.

P

PARKES et MASON. *Voy. MASON.*
PAZSCHKE. Chlorure phényl-disulfureux et thiorésorcine, 110.
PELOUZE. Conservation des viandes, 158.
PERKIN (W. H.). Dérivés bromés, chlorés et autres de la coumarine, 130.
PERNOT. Eaux de lavage de la garance, 157.
PETERSEN (Th.). Nitrochlorophénols, 106.
PETERSEN (Th.) et R. BOETTGER. *Voy. BOETTGER.*
PETIT. Esérine, 2.
PIERRE (Isid.) et Ed. PUCHOT. Bromures propylique et butylique, 227.
PINKNEY. Couleurs d'aniline, 319.
PINNER. Préparation du chloral par l'aldéhyde, 217. — Combinaison d'aldéhyde et de sulfaldéhyde, 218.
PLANTA-REICHENAU (A. de). Recherches sur l'iva, 136.
POIRRIER, BARDY et LAUTH. Matière colorante verte, 156.
PONSARD (A.). Puddlage, 303.
POPOFF (A.). Oxydation de l'acide isobutyrique, 233.
POPP (O.). Chromate de chrome, 57. — Synanthrose, 96. — Inuloïde, 97. — Excréments de chauve-souris, 141. — Présence de l'urée dans la bile, 142.
PRICE (A.) et D. FORBES. *Voy. FORBES.*
PUCHOT (Ed.) et Isid. PIERRE. *Voy. PIERRE.*

R

RAAB (L.). Sur un nouveau sulfure de carbone, 41.
RABBIT. Préparation de la glycérine, 308.
RATHKE (B.). Chlorure de sulfocarbonyle et nouveau sulfure de carbone, 39.
REICHARDT (E.) et H. HOEHN. *Voy. HOEHN.*
REISSIG (Th.). Nouvelle matière colorante, 157.
REMBOLD (O.). Dérivés galliques, 121.
REMSEN (I.). Formation de l'acide paroxybenzoïque, 256.
REMSEN (I.) et R. FITTIG. Transformation de l'acide pipéronylique en acide protocatéchique, 129.
REYNOLDS (J. Emerson). Substances colloïdales renfermant de l'acétone, 226.
RIBAN. Pouvoir rotatoire dans la série amylique, 3.
RICHTER (V. de). Action du cyanure de potassium sur la bromonitrobenzine, 103.
RIECKHER. Recherche de l'arsenic dans la fuchsin, 64.
RIESE (F.). Diphenyle-benzine, 115.
RITTHAUSEN (H.). Acides du lupin jaune, 284.
RITTHAUSEN (H.) et KREUSLER. Amygdaline dans la vesce commune, 285.
ROSCOE. Etude spectrale du convertisseur Bessemer, 301.
ROSE (H.). Acides sulfoconjugués du mésitylène, 276.
ROSE et GIBSON. Huile de coton, 318.
ROSENGARTEN (F.) et Ad. SIRECKER. Dédoublément de la caféidine par l'hydrate de baryum, 66.
ROSSI (A.) et A. LIEBEN. *Voy. LIEBEN.*
RUMPF (G.) et Ch. HEINZERLING. Dosage de la glucose à côté de la dextrine, 307.

S

SAJEHELVI (F.) et M. BALLO. Solidification du chloroforme et de l'iodeure d'éthyle, 205.
SALKOWSKI (H.). Acide chrysanisique, 266.
SCHAAL (Eug.). Dérivés de l'acide aspartique, 89.
SCHAEFFER (L.). Bromal et produits secondaires, 214.
SCHEIBLER (C.). Dextrine dans le sucre, 307.

- SCHURER-KESTNER (A.). Emploi de la gaize pour la préparation des silicates alcalins, 18.
- SCHIFF (H.). Relations entre le tannin et l'acide gallique, 5. — Synthèse de la conicine, 184.
- SCHMIDT (E. A.). Chromate de nickel et chromate de nickel ammoniacal, 57.
- SCHMIDT (C.). Dérivés de l'alcool propylique normal, 83.
- SCHNEIDER (R.). Sur quelques sulfosels nouveaux, 59.
- SCHORLEMMER (C.). Hydrocarbures de la série du gaz des marais, 208.
- SCHOTTLAENDER (P.). Nouveaux dérivés métalliques de la glycérine, 86.
- SCHRANK (L.) et L. GLUTZ. *Voy. GLUTZ.*
- SCHREDER (J.). Acide oxyptérique, 248.
- SCHULTZ-SELLACK (C.). Basicité de l'oxyde d'urane, etc., 45. — Combinaisons de l'anhydride sulfurique, 46. — Azotate d'urane hydraté, 51. — Action de l'hydrogène phosphoré sur le zinc-éthyle, 68.
- SCHULZE (E.). Présence de la cholestérine dans le suint, 99.
- SCHULZE (F.). Action du soufre sur la benzine, 103.
- SCHUNCK (Ed.). Acide anthraflavique, 819.
- SCHUR, LIEBREICH et WICHELHAUS. *Voy. LIEBREICH.*
- SCHWANERT et LIMPRICHT. *Voy. LIMPRICHT.*
- SEELY (A.). Pouvoir dissolvant de l'ammoniaque liquéfiée, 86.
- SENHOFER (C.). Acides bromophénolsulfureux, 104.
- SESTINI (Fausto). Dérivés propioniques, 228.
- SHERMAN. Fabrication de l'acier, 303.
- SIEMSEN et J. FIELD. *Voy. FIELD.*
- SILVA (R. D.) et Ch. FRIEDEL. *Voy. FRIEDEL.*
- SKANDAROW. Acide azobenzolsulfureux, 114.
- SOMMARUGA (E. de). Acide naphtylpurpurique et dérivés, 281.
- SOROKIN (W.). Action de IH sur quelques dérivés de l'éthylène, 71.
- SPENCE (P.). Préparation de l'alun, 143.
- SPELICH (A.) et E. LIPPMANN. Peroxyde de benzoyle, 258.
- SPIRGATIS (H.). Résine jalap, 287.
- STAPFF (E.). Formiate triéthylque, 207.
- STAPFF et GEUTHER. *Voy. GEUTHER.*
- STENFORD (E. C. C.). Fabrication de l'iode, 300.
- STENHOUSE (J.). Chloranile et bromanile, 108. — Paraphénylsulfide et parasulfobenzine, 110. — Furfuraniline et furfurotoluidine, 112. — Recherches sur l'orcine, 243.
- STETEFELDT (C.). Chloruration des minéraux, 300.
- STOLBA. Etamage à froid du cuivre, du laiton et du fer, 144.
- STRECKER (Ad.) et MESSEL. Acide sulfomaléique, 88. — Oxéthylstrychnique, 135.
- STRECKER (Ad.) et F. ROSENGARTEN. *Voy. ROSENGARTEN.*
- T**
- TALBOTT (J. H.). Séparation de l'étain et du tungstène, 63.
- TAWILDAROW (N.). Recherches sur le xylène, 128.
- TEICHMANN (H.). Hydrate de nickel, 56.
- THALEN (R.). Spectre d'absorption de la vapeur d'iode, 36.
- THIRIAULT et BIOT. *Voy. BIOT.*
- THOMSEN (J.). Chloroplatinate de glucinium, 50.
- THOREY (E.). Hyoscyamine, 292.
- THORPE (T. E.). Action du brome sur l'éthylbenzène, 273.
- THORPE (T. E.) et E. H. MORTON. Composition de l'eau de la mer d'Irlande, 190.
- THORPE (T. E.) et J. YOUNG. Distillation de la paraffine, 235.
- TOLLENS (B.). Transformation de l'alcool allylique en alcool propylique normal, 82.
- TRAUZZL. Lithofracteur, 299.
- TUCHSCHMID. Anthracène mononitré, 128.
- V**
- VINTSCHGAU (de). Combinaisons mercuriques de la tyrosine, 296.
- VOGEL (H.). Exploitation du gaz oxyhydrique, 142. — Action de la lumière sur le cyanure rouge, 192.
- VOGT (G.), Ch. GIRARD et A. MILLOT. *Voy. GIRARD.*
- VOHL (H.). Combinaisons de la nicotine, 135.
- VOLHARD (J.). Décomposition du cyanogène par HCl alcoolique, 192.
- W**
- WALLACH (O.) et H. WICHELHAUS. Nitration du β -naphthol, 133.

- WARTHA (V.). Dissolvant de l'indigo bleu, 319.
- WEBER. Observations sur le soufre amorphe, 34.
- WEINECK (J.). Phosphate double de cuivre et de sodium, 58.
- WEITH (W.) et V. MERZ. *Voy. MERZ.*
- WERNICKE (W.). Peroxydes obtenus par électrolyse, 50.
- WESSELSKY (P.). Nouveaux dérivés de la résorcine, 103.
- WEWEIRNE (J. de). Teinture à l'indigo; 319.
- WHITWORTH. Coulage de l'acier sous pression, 301.
- WICHELHAUS (H.). Dérivés acétyliques de l'ammoniaque, 76.
- WICHELHAUS (H.), LIEBREICH et SCHÖR. *Voy. LIEBREICH.*
- WICHELHAUS (H.) et O. WALLACH. *Voy. WALLACH.*
- WIELAND (Th.). Acide pyrosulfotartrique, 89.
- WILL (H.). Nouveau principe de la graine de moutarde blanche, 284.
- WISLICIENUS. Formation d'anhydride lactique à la température ordinaire, 78. — Acide β -oxypropionique, 86.
- WOHLER (F.). Diffusibilité de l'hydrogène, 27.
- WOLKOW (M^{lle} Anna). Dérivés de l'acide crésylsulfureux, 122.
- WREDEN (F.). Dérivés de l'acide camphorique, 277.
- WRIGHT (C. R. A.). Action de l'acide bromhydrique sur la codéine, 289.
- WROBLEWSKY (E.). Acides sulfoconjugués de l'orthobromotoluol, 246. — Dérivés de la métaloluidine, 250.
- Y**
- YOUNG (J.) et E. THORPE. *Voy. THORPE.*
- Z**
- ZINCKE (Th.). Nouvelle série d'hydrocarbures aromatiques, 264. — Sur le ditolyle, 165.
- ZININ (N.). Désoxybenzoïne, 259. — Action du zinc sur le tétrachlorure de benzile, 262.

Articles sans nom d'auteur.

Emaillage du fer, 145. — Extraction du cuivre des pyrites de fer grillées en Angleterre, 148. — Séparation de l'argent et du plomb, 149. — Mordant pour vert à l'iode, 153. — Conservation des robinets en bois, 159. — Teinture du feutre en bronze, 310.

TABLE ANALYTIQUE DES MATIÈRES

(TOME QUINZIÈME, NOUV. SÉRIE, 1871)

A

- ACÉTAMIDE (di-), 76.
 ACÉTATE D'ÉTHYLE tribasique, 207.
 ACÉTONES. Substances colloïdales renfermant des acétones et du mercure, 226. — Recherches de M. Grimm.
 ACÉTOPHÉNONE. Dérivé nitré et transformation en indigo, 126. — Dérivés, 273. — Dérivé bromé, 273.
 ACÉTOROSANILINE (mono-), 251.
 ACÉTYLBENZOÏNE, 118.
 ACÉTYLPIPERIDINE, 236.
 ACHILLÉINE, 137.
 ACIDES. Acides sulfoconjugués (Recherches de M. Blomstrand), 42. — Sur un acide glycolique aromatique, 125. — Formation et décomposition de quelques acides chlorés, 209. — Acides gras de l'eau-de-vie de marc, 235. — Acides sulfoconjugués du mésitylène, 276; — du phénol, 312; — du bromotoluène. — Acides de la graine de lupin, 284.
 ACIDE ACÉTIQUE. Action de $\text{PCl}_5 + \text{Br}_2$, 253.
 — ANARIQUE. Dérivés de la désoxybenzoïne, 260.
 — AMIDOBENZOÏQUE. Action de l'essence de moutarde phénylique, 116. — Action du sulfocyanate de potassium, 202.
 — AMIDOMÉSITYLÈNE-SULFUREUX, 276.
 — AMYLISÉTHIONIQUE et oxamylsulfonique, 79.
 — ANTHRAFLAVIQUE, 319.
 — ASPARTIQUE. Dérivés, 89.
 — AZOBENZOLSULFUREUX, 114.
 — AZOTEUX. Basicité, 45.
 — BENZOÏQUE. Action de $\text{PCl}_5 + \text{Br}_2$, 253. — Acide monobromé, 254.
 — BORIQUE. Basicité, 45.
 — BROMACÉTIQUE (bi-), 215.
 — — (tri-), 216.
 — BROMANILIQUE, 109.
 — BROMOBENZOÏQUE (ortho-), 254.
 — BROMOCRÉSYLSULFUREUX, 117.
 — BROMOMALOPHTHALIQUE, 270.
 ACIDE BROMONITROBENZINE-SULFUREUX, et dérivés, 112.
 — BROMOPHÉNETHOL-SULFUREUX, 237.
 — BROMOPHÉNYL-SULFUREUX. Dérivé de l'acide sulfanilique, 242.
 — BROMOSULFOBENZOÏQUE et dérivés, 255.
 — BUTYRIQUE. Voy. ISOBUTYRIQUE.
 — CAMPHORIQUE. Dérivés bromé et oxygéné, 277. — Action de IH , 278.
 — CAPRIQUE. Dérivés, 235.
 — CATHARTIQUE du séné, 16.
 — CHLORACÉTIQUE (mono-). Action de l'eau, 210.
 — CHLORANILIQUE et réactions, 108.
 — CHLOROBENZOÏQUE (para-) chloré, 115.
 — CHLOROLACTIQUE (mono-), 73.
 — CHLOROPROPIONIQUE. Action de AzH_3 , 84. — Produits de décomposition, 230.
 — CHOLIQUE, 297.
 — CHRYSANISIQUE. Constitution, 266.
 — CHRYSOPHANIQUE du séné, 16.
 — COUMARILIQUE, 131; — dérivés, 132.
 — CRÉSYLSULFUREUX. Dérivés de ses amides, 122. — Acide dérivé de l'acide bromé, 247.
 — CUMYLIQUE, par oxydation du durol, 133.
 — CYCLOPIQUE, 136.
 — DÉSOXALIQUE, 65.
 — ELLAGIQUE. Action de H , 121.
 — ÉTHYLBENZILIQUE, 119.
 — ÉTHYLÈNE-LACTIQUE, etc. Voy. LACTIQUE, etc.
 — FORMIQUE. Transform. en alcool méthylique, 206.
 — GALLIQUE. Dérivés, 121.
 — GLYCOCHOLIQUE, 297.
 — GLYCOLAMIDIQUE (di-). Combinaisons avec l'acide azotique et les azotates, 85.
 — HYDROPHALIQUE (hexa-), 270.
 — HYOSCINIQUE, 295.
 — HYPOAZOTEUX, 178.
 — HYPOSULFUREUX. Constitution, 43, 44.
 — IODHYDRIQUE. Action sur les dérivés halogénés de l'éthylène et du propylène, 71.

- ACIDE IODOPROPIONIQUE (β). Action de AzH_3 , 84. — Action de la chaux, 230.
- ISÉTHIONIQUE. Homologues, 79.
- ISOBUTYRIQUE. Oxydation, 233.
- ISOPYROMELLIQUE, 267.
- ITACONIQUE. Action du sulfite de sodium, 89.
- LACTIQUE. Déshydratation à froid, 78. — Acide monochloré, 73. — Purification de l'acide éthylène-lactique et sel zinco-calciq., 229. — Acide produit par le sucre, sans fermentation, 231. — Acide des muscles, 231.
- LANUGINEUX, 285.
- MALÉIQUE. Action des sulfites, 88.
- MELLIQUE. (Recherches de M. *Baeyer*.) Acides isopyromelliques, 267; — prehnique et prehnomalique, 268; — hexahydrophthalique, bromomallaphthalique, tartrophthalique, 270. — Constitution de ces dérivés, 271.
- MOLYBDIQUE. Basicité, 45.
- NAPHTYL-PURPURIQUE, 281.
- NITROBENZIQUE (di-), 119.
- NITROMÉTHYLENE-SULFUREUX, 276.
- OLÉIQUE. Réaction de H^2SO_4 , 309.
- OPIANIQUE. Action de H^2SO_4 , 283.
- OXY-ISOBUTYRIQUE, 91; — OXY-ISOCAPRYLIQUE et OXY-ISOVALÉRIANIQUE, 92.
- OXYPICRIQUE. Identité avec l'acide trinitrorésorcinique, 243.
- OXYPROPIONIQUE (β), 86.
- OXYTOLUIQUE ou OXYMÉTHYLFORMIQUE, 125.
- PARAOXYBENZIQUE. Formation, 256.
- PHÉNOLSULFUREUX (para- et méta-). Dérivés bromés, 104.
- PHOSPHORIQUE. Dosage, 62.
- PHTALIQUE. Electrolyse, 8.
- PIPÉRONYLIQUE. Transformation en acide protocatéchique, 129.
- PREHNIQUE et PREHNOMALLIQUE, 268.
- PROPIONIQUE. *Voy.* ACIDES CHLORO-et IODOPROPIONIQUES.
- PYROMELLIQUE (iso-), 267.
- PYROSULFOTARTRIQUE, 89.
- SÉRICIQUE, 285.
- SORBIQUE. Réactions et dérivés, 93.
- STYPHNIQUE, 243.
- SULFANILIQUE. Constitution, 241.
- SULFAZOTÉS. Rech. de M. *Claus*, 179.
- SULFHYDROXYLAMIQUE ou SULFAZIDIQUE, 180.
- SULFOBENZIQUE BROMÉ et dérivés, 255.
- SULFOCONJUGUÉS. *Voy.* ACIDES.
- SULFOMALÉIQUE, 88.
- SULFURIQUE. Acide disulfurique et disulfites, 46. — Conservation, 144. — Recherches sur ses chlorures, 182. *Voy.* ANHYDRIDE.
- TAMPICQUE et TAMPICOLIQUE, 288.
- ACIDE TANNIQUE. Constitution, 5. — Purification, 157.
- TARTROPHALIQUE, 270.
- THIOHYDROBROMOBENZOÏQUE, 256.
- TITANIQUE cristallisé dans le sel de phosphore, 190.
- TOLUYLSULFUREUX, 43.
- VALÉRIANIQUES isomériques, 90.
- ACIER. Fabrication, 301, 303. — Coulage sous pression, 301. — Spectre du convertisseur Bessemer, 301.
- Affinage de l'or et de l'argent, 147. — Séparation des métaux précieux du plomb et du zinc, 303.
- ALBUMINE. Transformation en urée, 140. — Dédoublément, 141.
- ALCALOIDES. Action de H^2SO_4 , 288. — Action de HBr , 289; — de ZnCl_2 , 290. — Nouvel alcaloïde des quinquinas, 292.
- ALCOOLS. Alcools normaux (*Lieben et Rossi*), 81. — Nouvelle classe d'alcools (*Græbe*), 100.
- ALCOOL. Action du chlore, 77. — Action des sels, 211. — Action de PH^4 , 222, 224.
- ACÉTYLPHÉNYLIQUE, 101.
- ALLYLIQUE. Transformation en alcool propylique normal, 82.
- AMYLIQUE. Pouvoir rotatoire, 4.
- BUTYLIQUE de fermentation; son oxydation, 91.
- ÉTHYLPHÉNYLIQUE, 272.
- MÉTHYLIQUE par acide formique, 206.
- PROPYLIQUE normal, par alcool allylique, 82. — Dérivés, 83, 227.
- UNDECYLIQUE, 96.
- ALCOOLATE DE CHLORAL. *Voy.* CHLORAL.
- ALDÉHYDES. Combinaisons avec les amides, 99.
- ALDÉHYDE. Aldéhyde monochlorée, 75. — Hydrate d'aldéhyde chloracétique, 75. — Combinaisons avec la sulfaldéhyde, 218.
- BENZOÏQUE. Action de $\text{PCl}_3 + \text{Br}_2$, 254. — Action de l'hydrogène, 257.
- ALIZARINE. Produits secondaires de sa fabrication, 315, 319.
- ALLIAGES. Plomb et platine, 49.
- ALLOPHANATE D'AMYLE. Production, 199.
- D'ÉTHYLE. Dérivé diphenylique, 195. — Action de l'aniline, de l'ammoniaque, de l'éthylamine, 198.
- ALUMINIUM. Amalgame, 49.
- ALUN. Fabrication, 143.
- AMIDES. Combinaisons avec les aldéhydes, 99. — Amides de l'acide crésyl-sulfureux et dérivés benzoïques et succiniques, 122.
- AMIDOANTHRAQUINONE (di-), 318.
- AMIDOBENZAMIDE (di-) et dérivés acétyliques, 120.
- AMIDOSULFOPHÉNOL, 111.

AMINAMINES de la série grasse, 208.
 AMMONIAQUE. Pouvoir dissolvant de l'ammoniaque liquéfiée, 36.
 AMMONIAQUES COMPOSÉES. Bases propres à la production des matières colorantes, 155. — Matières colorantes, dérivées des monamines tertiaires, 156.
 AMYGDALINE dans la vesce commune, 285.
 AMYLIQUES (combinaisons). Pouvoir rotatoire, 8.
 AMYLURÉTHANE, 200.
 ANHYDRIDE ARSÉNIEUX. Action de PCl_5 , 185.
 — BROMOCAMPHORIQUE, 277.
 — LACTIQUE, formé à froid, 78.
 — OXYCAMPHORIQUE, 277.
 — SÉLÉNIEUX. Action de PCl_5 , 85.
 — SULFUREUX. Action de PCl_5 , 185. — Action de PCl_5Br_3 , 186.
 — SULFURIQUE. Combinaisons avec l'acide sulfurique et les sulfates, 46; — avec les sels haloïdes et les azotates, 47; — avec le sélénium, l'iode et le tellure, 48. — Action de PCl_5 , 185.
 ANILINE. Anilines sulfurée, 107, 238. — Action du furfural, 112. — Action sur le biuret et sur l'allophanate d'éthyle, 198. — Action du phénylsulfite de sodium, 312. *Voy. MAT. COLORANTES et TEINTURE.*
 ANISOL (di-), 102.
 ANTHRACÈNE. Purification, 3. — Dérivé mononitré, 128.
 ANTHRAQUINONE. Dérivés, 315, 316, 318.
 ANTOZONE. Recherches de MM. Engler et Nasse, 28; — de M. O. Loew, 32.
 ARGENT. Extraction des pyrites de cuivre, 146. — Séparation industrielle de l'or et de l'argent, 147; — de l'argent et du plomb, 149.
 ARSENIC. Recherche dans les fuchsines, 64.
 AZOTATE DE CAMPHRE, 279.
 — DE SODIUM. Isomorphisme avec le spath d'Islande, 48.
 — D'URANE, 51.
 AZOTITES ALCOOLIQUES. Action de SO_3 , 81.
 — D'ARGENT. Décomposition par la chaleur, 178.
 —
 BASICITÉ de l'oxyde d'urane, etc., 45.
 BENZILIDENAMIDE, 100.
 BENZINE. Action du soufre, 103, 241.
 BENZOÏNE. Recherches de MM. Iona et

Limpricht, 117. — Constitution, 260; — Éthylidibenzoïne, 261.
 BENZOYLANILIDE nitrée, 258.
 BENZOYLE (peroxyde de), 258.
 BENZOYLE-PARACRÉSTYLSULFAMIDE, 122.
 BENZYLE-TOLUÈNE, 265.
 BILE. Présence de l'urée, 142.
 BIURET. Dérivés phéniliques, 197, 198. — Propriétés; action de l'aniline, 198.
 BORE. Combinaisons haloïdes, 55.
 BROMACÉTATE D'ÉTHYLE (bi-), 215.
 BROMACÉTOLUIDE, 256.
 BROMAL. Préparation, propriétés et produits secondaires, 214.
 BROMANILE. Préparation, 109.
 BROMYDRALINE, 109.
 BROMOCODIDE et dérivés, 289.
 BROMOCYANMÉTHINE, 204.
 BROMOMÉTACRÉSOL (ortho-), 251.
 BROMONITROBENZINE. Action de CyK, 103.
 BROMOTOLUÈNE (ortho-). Acides sulfoconjugués, 246, 251.
 BROMOTOLUIDINE, 250.
 BROMURES. Combinaisons des bromures de fer et de platine avec l'éthylène, 68.
 — DE BUTYLE, 228.
 — DE PROPYLE, 227.
 — DE PROPYLENE. Réactions, 72.
 — DE SOUFRE, 186, 187.
 — DE TOLANE, 265.
 BUTYRATE DE CHAUX. Distillation, 255.
 —
 CAFÉIDINE. Action de la baryte, 66.
 CAMPHRE. Dérivés. Azotate, 279.
 CAPRATES d'amyle et de méthyle, 235.
 CAPRINONE, 235.
 CARBONATES D'AMMONIAQUE. Recherches de M. Divers, 52.
 CATHARTINE, 14.
 CELLULOSE. Transformation en pyrocatechine, 98.
 CHLORACÉTAMIDE (mono-), 210. — Combinaison mercurique, 211.
 CHLORACÉTYLPHÉNYLE, 100.
 CHLORAL. Combinaisons avec les alcools et les amides, 216; — avec l'urée, 217. — Préparation par l'aldéhyde, 217. — Action de PCl_5 sur l'alcoolate de chloral, 218. — Titrage de l'hydrate de chloral, 305.
 CHLORALBENZAMIDE, 317.
 CHLORANILE. Formation, 108.
 CHLOROBROMURE DE PHOSPHORE. Action de SO_3 , 186.
 CHLOROCYANMÉTHINE, 203.

CHLOROFORME. Action de ICI , 8. — Soli-
dification, 205.
CHLOROFORME D'ÉTHYLENE, 71; — de
PROPYLENE, 72.
CHLOROMÉTHYLMECAPTAN (per-), 39.
CHLORONITROPHÉNOLS, 106.
CHLOROPICRINE. Action des sulfites, 41.
CHLORURE D'ACÉTYLE. Action du phos-
phore de zinc, 222.
— DE BENZILE (tétr-). Action du zinc,
262.
— DE BENZILE. Action de Cu en pré-
sence de la benzine, etc., 264.
— DE BORE, 55.
— DE COUMARINE (di-), 130.
— CRÉSYLSULFUREUX, 248.
— D'ÉTHYLE. Dérivés chlorés, 220.
— D'ÉTHYLENE. Produit par l'action de
 Cl sur le chlorure d'éthyle, 220.
— ÉTHYLSULFURIQUE. Réactions, 78.
— D'IODE, 28. — Action sur l'iodure iso-
butylique, 72.
— PHÉNYLSULFUREUX, 110.
— DE PHOSPHORE (tri-). Action sur les
chlorures et les anhydrides, 185.
— DE PLATINE. Action de la chaux, 58.
— Nouveau chlorure, 61.
— DE PROPYLENE. Dérivés chlorés, 4.
— DE SÉLÉNIUM, 89.
— DE SÉLÉNYLE. Action de AzH_3 , 38; —
de PCl_3 , 89.
— DE SOUFRE, 37. — Action de PCl_3 ,
185.
— DE SULFOCARBONYLE, 39. — Action de
l'aniline, 40.
— DE SULFURYLE et autres chlorures sul-
furiques, 182.
— DE THYONYLE. Action de AzH_3 , 37; —
de PCl_3 , 185.
— TRICHLOROMÉTHYLSULFUREUX, 40.
CHOLESTÉRINE dans le suint, 99.
CHROMATE DE CHROME, 57; — de nickel, 57.
— DE POTASSIUM (nitro-), 188.
COBALT. Séparation du nickel, 61.
COCCOGÈNE, 138.
CODÈNE. Action de H^2SO_4 et de HBr ,
289.
COLLOÏDALES (subst.) renfermant du
mercure et de l'acétone, 226.
COLORANTES (mat.) de la méthylidiphé-
nylamine, 154. — Bases propres à
leur production, 155, 312. — Vert de Pa-
ris, 156. — Matières dérivées des
monamines tertiaires, 156. — Matières
dérivées du phénol, 157; — de l'an-
thracène, 317, 318; — de l'aniline,
319.
CONIGÈNE. Synthèse, 134.
CONSERVATION des viandes et des matières
animales, 6, 158; — des robinets en
bois, 159.
CONSERVES ALIMENTAIRES, 159.
COTON-POUDRE. Fabrication, 208.

COUMARINE. Dérivés chlorés et bromés,
180. — Acide coumarilique, 131.
CRÉSOL (méta-) orthobromé, 251. —
Crésol du goudron de houille, 252.
CUIVRE. Etamage, 144. — Exploitation
des pyrites de cuivre grillées, 146.
CYANACRINYLE, 284.
CYANATE DE PHÉNYLE. Polymérisation,
195. — Dicyanate, 195. — Action du
phénol, 196.
— DE POTASSIUM isomérique, 195.
CYANMÉTHINE. Dérivés chlorés, etc.,
203.
CYANOCHLORHYDRINE ÉTHYLIQUE, 73.
CYANOGENE. Décomposition par HCl
alcoolique, 192.
CYANURE DE PROPYLE, 84.
— ROUGE. Action de la lumière, 192.

D

DÉSINFECTION en campagne, 159.
DÉSOXALATES, 63.
DÉSOXYBENZOÏNE. Dérivés, 259.
DEXTRINE dans la glucose, 307.
DIALYLE. Action de H^2SO_4 , 232.
DIANISOL, 102.
DIFFUSIBILITÉ. Appareil, 27.
DIPHÉNOL, 102.
DIPHÉNYLBENZINE, 115.
DIPHÉNYLE tétranitré, 263.
DIPHÉNYLMÉTHANE, 265.
DITOLYLE, 265.
DUALINE, 299.
DULCITE. Préparation artificielle, 3, 21.
DUROL (tétraméthylbenzine). Oxydation,
133, 275.
DYNAMITE. Recherches de MM. Girard,
Millot et Vogt, 149.

E

Eau de la mer d'Irlande, 190.
EAUX D'ÉGOUTS. Traitement, 300.
ELECTROLYSE. Acide phtalique et ses
sels, 8. — Mercaptan, sulfhydrate de
potassium, sulfobenzoa'c, etc., 71. —
Préparation des oxydes par électrolyse,
50.
ECLAIRAGE du fer, 145.
ÉPIOXYPHÉNYLHYDRINE, 237.
ESÉRINE, 2.
ESSENCE D'AMANDES AMÈRES. Voy. ALDÉ-
HYDE BENZOÏQUE.
— DE CAMOMILLE BLEUE, 286.
— D'IVA, 186.
— DE MOUTARDE PHÉNYLIQUE par aniline

et chlorure de sulfocarbonyle, 40. —
Action de l'acide amidobenzoïque, 116.
— DE RUE. Constitution, 95.
ETAIN. Séparation du tungstène, 63. —
Combinaisons organométalliques, 69.
ETAMAGE du cuivre et du fer, 144.
ETHER. Dérivés chlorés, 74, 213.
ETHERS COMPOSÉS. *Voy.* le nom de l'acide.
ETHÉRIFICATION. Action des sels sur l'alcool, 211.
ETHYLBENZINE. Action du brome, 273.
ETHYLBENZOÏNE, 118.
ETHYLDIBENZOÏNE, 261.
ETHYLENE. Combinaisons avec les bromures de fer et de platine, 68. —
Action de IH sur ses dérivés halogénés, 71.
ETHYLFORMAMIDE, 208.
ETHYLMÉTHACÉTONE, 234.
ETHYLPHOSPHINE (mono-), 223, 225.
— (di-), 226.
— (tri-). Formation, 222, 223.
ETHYLSULFONATE D'ETHYLE. Densité et constitution, 221.
— DE MÉTHYLE, 79.
— DE SODIUM, 79.
EXCRÈMENTS de chauve-souris d'Égypte, 141.
EXPLOSIBLES (mat.), 2, 149, 299, 303.

F

FER. Dosage du phosphore dans le fer, 63. — Etamage, 144; — émaillage, 145. — Fabrication, 303. — Puddlage, 303. — *Voy.* ACIER.
FERRICYANURE DE POTASSIUM. Action de la lumière, 192.
FEUTRE. Teinture en bronze, 320.
FLUORURE D'ARGENT. Action des halogénés, 187.
FORMIANIDES MIXTES, 208.
FORMIATE DE CALCIUM. Distillation sèche, 72.
— TRIÉTHYLIQUE. Préparation, 207.
FUCHSINE. Recherches de l'arsenic, 64.
FURFURANILINE et FURFUROTOLUIDINE, 112.

G

GAIZE. Emploi pour la préparation des silicates, 18.
GARANCE. Eaux de lavage dans la fabrication de la garancine, 157.

GAROU, 139.
GAZ OXYHYDRIQUE, 142.
GLUCINIUM. Chloroplatinate, 50.
GLUCOSE. Dosage à côté de la dextrine, 307. — Essai des sucres renfermant de la glucose, 308.
GLYCÉRINE. Dérivés métalliques, 87. —
Distillation, 233. — Préparation, 308.
— ÉTHYLIQUE. Cyanochlorhydrine, 73.
GLYCOL ÉTHYLOXYÉTHYLDÉNIQUE trichloré; sa chlorhydrine, 219.
GLYCOLAMIDONITRATE D'ARGENT (di-), 85.
GUANIDINE. Dérivés substitués, 91. —
Synthèse, 205.

H

HUILES. Réaction de H_2SO_4 , 309.
— DE COTON, 318.
— DE PALME. Composition, 140.
HYDRATES DE CARBONE. Transformation en pyrocatechine, 98.
— DE CHLORAL. *Voy.* CHLORAL.
— DE NICKEL, 56.
HYDROBENZOÏNE (iso-), 257.
HYDROCARBURES. Hydrocarbures C_5H_{12} , 93. — Homologues du gaz des marais, 208. — Nouvelle classe d'hydrocarbures aromatiques (Zincke), 264.
— C_8H_{14} dérivé de l'acide oxycamphorique, 278.
HYDROGÈNE. Diffusibilité, 27. — Emploi pour l'éclairage, 142.
— PHOSPHORÉ. Action du zinc-éthyle, 68, 223. — Préparation, 175. — Substitution de radicaux alcooliques, 221.
HYDROSUCROCARBONATE DE CHAUX, 22.
HYGIÈNE. Désinfection, 159.
HYOSCINE, 295.
HYOSCIPICRINE, 139.
HYOSCYAMINE, 138, 292, 294.
HYPOSULFITES. Constitution, 44.

I

INDIGO. Synthèse, 126. — Constitution, 127. — Dissolvant, 319. — Teinture, 319.
INDOPHANE. Dérivé de l'acide naphtyl-purpurique, 281.
INULOÏDE. Modification de l'inuline, 97.
IODACÉTAMIDE, 211.
IODATES. Préparation, 28.
IODE. Spectre de sa vapeur, 36. — Combinaisons avec SO_2 , 48. — Fabrication, 300.

IODOBENZYLE, 114.
IODURE D'ÉTHYLE. Solidification, 205. — Action de l'iodure de phosphonium, 223; — du phosphure de zinc, 223; — de H_2P , 224.
 — **D'ISOBUTYLE**. Action de ClH , 72.
 — **DE MÉTHYLE**. Action de PH_3 , 223, 224.
 — **DE PHOSPHONIUM**. Action sur l'iodure d'éthyle et sur l'alcool, 222.
 — **DE PROPYLE** (pseudo-). Action de l'éther oxalique, 92.
ISODICYANATES alcooliques, 195.
ISONITROBENZOLINE, 257.
ISOTAURINE, 78.
IVA (*Achillea moschata*). Ses principes, 136. — Ivaïne, moschatine, 137.

J

JALAP DE TAMPICO, 287.
JUSQUIAME. Extraits de ses principes, 138, 292, 294.

L

LITHOFRACTEUR, 299.
LUPIN JAUNE. Acides, 284.
LUTS, 304.

M

MERCAPTAN. Electrolyse, 71.
MERCURALLYLE. Réactions, 82.
MÉSITYLÈNE. Acides sulfoconjugués, 276.
MÉTAUX. Spectre de leurs vapeurs, 5. — Séparation des métaux précieux du plomb et du zinc, 303.
MÉTHYLALCOOL- et **MÉTHYLMERCAPTAN-**TRISULFITE de potassium, 41.
MÉTHYLCHLORACÉTOL. Action du chlore, 4.
MÉTHYLDIPHÉNYLAMINE. Matières colorantes, 154.
MÉTHYLFORMIAMIDE, 205.
MÉTHYLFORMÈNE (tétra-), 93.
MINÉRAIS (chloruration des), 300.
MORDANTS. Voy. **TEINTURE**.
MORPHINE. Action de $ZnCl_2$, 290. — Action de l'acide azoteux; du chlorure de chaux, 291.
MOSCHATINE, 138.
MOUTARDE BLANCHE. Nouveaux principes; sinalbine, cyanacrinyle, 284.
MUSCULAIRE (liquide) du dauphin, 298.

N

NAPHTAZARINE, 128. — Préparation et produits secondaires, 280.
NAPHTOL. Dérivé dinitré, 133; — mononitré, 134.
NARCOTINE. Action de H_2SO_4 , 288.
NICKEL. Hydrate, 56. — Chromate, 57. Séparation du cobalt, 61.
NICOTINE. Sels doubles, 135.
NITRANTHRACÈNE (mono-), 128.
NITRANTHRAQUINONE. Réduction, 218.
NITROCHROMATE DE POTASSIUM, 188.
NITROGLYCÉRINE. Préparation. Dynamite, 149.
NITRONAPHTOL, 133, 134.
NITRORCINE (tri-), 244.
NITRORÉSORCINE (tri-), 245.
NITROTOLUÈNE (ortho-), 115.
NITROTOLUIDINE (ortho-), 249.
NITROXYLÈNE et **NITROXYLÉNOL**, 129.

O

ŒNANTHYLIDÈNE-DIBENZODIAMIDE, 99.
Or. Séparation industrielle de l'or et l'argent, 147.
ORCINE. Recherches de M. *Stenhouse*. Dérivés nitrés, 243; — trinitro- β -orcine, 245. — Dérivés chlorés, 245.
OXALATES ALCALINS. Solubilité, 206.
 — **D'ÉTHYLE**. Action de l'iodure de pseudopropyle, 92.
OXÉTHYLSTRYCHNINE, 135.
OXYANTHRAQUINONE, 315.
OXYBENZOYLSULFURÉE, 203.
OXYBROMURE DE PHOSPHORE, 253.
OXYCHLORURE DE CARBONE. Action sur le zinc-méthyle, 67.
 — **DE MAGNÉSIUM**. Hydrate, 42.
OXYDES (per-). Préparation par électrolyse, 50.
 — **D'ANTIMOINE**. Basicité, 45.
 — **D'AZOTE** (bi-). Combinaisons salines, 176.
 — — (per-). Spectre, 36.
 — **DE CUIVRE**; **DE FER**. Solubilité dans les alcalis, 191.
 — **DE NICKEL** hydraté, 56.
 — **DE PLATINE**. Combinaisons avec CaO et BaO , 58.
 — **D'URANE**. Basicité, 45.
OXYGÈNE. Préparation par chlorate de potasse, 6. — Emploi pour l'éclairage, 142.
OXYLÉPIDÈNE, 261.
OZYSULFAZOTINATE DE POTASSIUM, 180.
OZYSULFOBENZIDE et dérivés, 111.
OZOKÉRITE. Purification, 311.

OZONE. Recherches de MM. Engler et Nasse, 28; de M. Low, 32.

P

PAPAVÉRINE. Action de $ZnCl_2$, 292.
 PARAFFINE. Distillation sous pression, 235.
 PEPTONES. Recherches de M. Brucke, 296.
 PHÉNÉTHOL bromé, 238.
 PHÉNÉTHOLSULFITE DE POTASSIUM, 237.
 PHÉNOL. Action de la potasse, 191. — Diphénol, 102. — Dérivés chloronitrés, 106. — Nouvelle matière colorante, 157. — Action du dicyanate de phényle, 196. — Ethers du phénol, 237. — Réaction de ses acides sulfoconjugués, 312.
 PHÉNYLALOPHANATE (di-) d'ÉTHYLE, 195; — DE MÉTHYLE, 196; — D'AMYLE, 196.
 PHÉNYLE (di-) tétranitré, 263.
 PHÉNYLEBENZINE (di-), 113.
 PHÉNYLEBIURET (di- et tri-), 197, 198.
 PHÉNYLSULFIDE (para-), 110.
 PHÉNYLSULFURÉE. Action de l'acide azoteux, 201.
 PHÉNYLURÉTHANE (di-), 265.
 PHOSPHATE DE CUIVRE ET DE SODIUM, 58.
 PHOSPHINES. Action de l'iodure de phosphonium sur l'alcool : triéthylphosphine, 212, 224. — Action du phosphure de zinc sur l'iodure d'éthyle, 223. Préparation des phosphines primaires et secondaires, 223, 224.
 PHOSPHORE. Dosage dans le fer, 63.
 PHOSPHURE DE ZINC $ZnHP$, 223.
 PHTALATES. Electrolyse, 10.
 PICOLINE. Oxydation, 271.
 PILE. Perfectionnement de la pile Bunsen, 143.
 PIPÉRIDINE. Dérivés acétiques, 236.
 PLATINE. Alliage avec le plomb, 49. — Recherches sur ses bases ammoniacales, 161. Voy. CHLORURES.
 PROPIONAMIDE et son chlorhydrate, 228.
 PROPIONANILIDE, 229.
 PROPIONATE D'AMMONIAQUE, 229. — D'ÉTHYLE, 229.
 PROPYLACÉTONE (dipseudo-), 98.
 PROPYLAMINE, 83.
 PROPYLÈNE. Action de H_2S sur ses dérivés halogénés, 71. — CHLORÉ. Isomérisie, 4. — BROMÉ, 72.
 PROPYLIQUES (combin.), 83, 227.
 PROPYLURÉTHANE, 234.
 PYROCATÉCHINE par les hydrates de carbone, 98.

Q, R

QUINQUINAS. Nouvel alcaloïde, 292.
 RESORCINE. Action de l'acide azoteux, 103. — Thiorésorcine, 110. — Dérivé nitré, 243, 245. — Action du chlore, 246.
 ROSANILINE. Dérivé acétique, 251.

S

SALIRÉTINE. Constitution, 120.
 SARCOSINE par caféidine, 66.
 SÉLENIUM. Combinaisons avec SO_2 , 48. — Réactions, 186.
 SÈNE. Ses principes purgatifs, 12.
 SILICATES ALCALINS. Préparation par la gaize, 18. — Réactions du silicate de potasse, 188.
 SINALBINE, 284.
 SOUDE. Régénération du soufre des marcs de soude, 299.
 SOUFRE. Soufre amorphe, 34. — Soufre des marcs de soude, 299.
 SPECTRE des vapeurs métalliques, 5. — Du peroxyde d'azote; — de l'iode, 36; — du convertisseur Bessemer, 301.
 STANNÉTHYLES. Recherches de M. Ladenburg, 69.
 STRYCHNINE. Dérivé oxéthylrique, 135.
 STYROL. Synthèse, 273.
 SUCCINYLE-PARACRÉSULFAMIDE, 123.
 SUCRE. Combinaisons du sucre de canne avec les sels, 1, 306. — Hydrosucrocarbonate, 22. — Influence des sels sur la cristallisation du sucre et la formation des mélasses, 304. — Essai du sucre, 307, 308. — Recherche de la dextrine, 307. — DE LAIT. Transformation en dulcité, 21. — DES SYNANTHÉRÈES, 96.
 SUINT. Présence de la cholestérine, 99.
 SULFALDÉHYDE, 218.
 SULFATES d'antimoine, de bismuth, d'acide molybdique, d'urane, 45; — borique, 46; — arsénieux, 47.
 SULFAZOTINATE DE POTASSIUM, 179.
 SULFHYDRATE DE POTASSIUM. Electrolyse, 71.
 SULFHYDROXYAZOATE (di-) et SULFHYDROXYLAMATE DE POTASSIUM, 179, 180.
 SULFITE D'ÉTHYLE. Densité et constitution, 221.
 SULFOBENZINE (para-), 110.
 SULFOBENZOATE DE POTASSIUM. Electrolyse, 71.
 SULFOCYANATE DE PHÉNYLE, 83. — DE POTASSIUM isomérique, 193.

SULFOSELS. Sulfopalladites, 59. — Sulfopalladates, 60.
SULFOXYAZOATE (tri-) de potassium, 180.
SULFURE D'AZOTE par AzH^3 et chlorure de thionyle, 37.
 — **DE CARBONE.** Hydrate solide, 41. — Nouveau sulfure de carbone, 41.
 — **DE PALLADIUM.** Sulfures doubles, 59.
SULFURÉE. Action de l'acide azoteux, 202. — Production des sulfurées, 202.
SYNANTHROSE. Sucre des synanthérées, 96.

T

TAMPICINE, 287.
TANNIN. *Voy.* ACIDE TANNIQUE.
TEINTURE. Mordant pour teindre le coton en bleu d'aniline soluble, 152. — Teinture de la laine en vert à l'iode, 153; — du coton en couleurs d'aniline, 155; — de feutre en bronze, 320.
TELLURE. Combinaisons avec SO^3 , 48.
THIACÉTANILIDE, 239.
THIANILINE. Préparation, sels, etc., 107, 238.
THIORÉSORCINE, 110.
THIOSULFOCARBANILIDE, 239.
THIOTOLUIDINE, 240.
TOLANE. Action de PCl^5 , 262. — Bromures, 263.

TOLUÈNE. *Voy.* BROMOTOLUÈNE, etc.
TOLUIDINE (méta-). Dérivés, 250.
 — — (ortho-) nitrée, 249.
TOLUYLÈNE-DIAMINES isomériques, 249.
TOLYLE (di-), 265.
TUNGSTÈNE. Séparation de l'étain, 63.
TYROSINE. Combinaisons mercuriques, 296.

U-Z

UNDÉCYLÈNE, 96.
URANE. Basicité de son oxyde. Sels, 45; — Azotate, 51.
URÉE dans les excréments des chauve-souris d'Égypte, 141; — dans la bile, 142. — Action de la chaleur en présence de l'alcool amylique, 199. — Action de l'acide azoteux, 200, 202. — Combinaison avec le chloral, 217. *Voy.* SULFURÉE.
VERT A L'IODE, 153.
VERT DE PARIS, 156.
VIANDE. Conservation, 158.
XYLÈNE. Dérivés (β -nitroxylène, β -nitroxylidine, nitroxylénol), 129. — Xylène cristallisable, 275.
ZINC-ÉTHYLE. Action de H^3P , 68, 223.
ZINC-MÉTHYLE. Action de $COCl^2$, 67.

FIN DE LA TABLE ANALYTIQUE DES MATIÈRES.

■

—

BULLETIN
DE LA
SOCIÉTÉ CHIMIQUE

BULLETIN
DE LA
SOCIÉTÉ CHIMIQUE

1

2

BULLETIN
DE LA
SOCIÉTÉ CHIMIQUE

Paris. — Société d'imprimerie PAUL DUPONT, 41, rue Jean-Jacques-Rousseau.

BULLETIN
MENSUEL
DE LA
SOCIÉTÉ CHIMIQUE
DE PARIS

COMPRENANT
LE COMPTE RENDU DES TRAVAUX DE LA SOCIÉTÉ

ET
L'ANALYSE DES MÉMOIRES DE CHIMIE PURE ET APPLIQUÉE

Publiés en France et à l'Étranger

PAR MM.

J. BOUIS, PH. DE CLERMONT, P. P. DEHÉRAIN, CH. FRIEDEL,
AIMÉ GIRARD, CHARLES GIRARD, HENNINGER,
FÉLIX LE BLANC, A. RICHE, G. SALET, P. SCHÜTZENBERGER,
G. VOGT, E. WILLM & AD. WURTZ

ANNÉE 1871

2^e SEMESTRE. — NOUVELLE SÉRIE. TOME XVI

LIBRAIRIE HACHETTE ET C^{ie}

à Paris, 79, boulevard Saint-Germain

LONDRES, 18, KING WILLIAM STREET, STRAND

LEIPZIG, 3, KÖNIGS-STRASSE

1871

TREIZIÈME ANNÉE

BULLETIN
DE LA
SOCIÉTÉ CHIMIQUE
DE PARIS

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES.

SÉANCE DU 3 NOVEMBRE 1871.

Présidence de M. Friedel.

Correspondance imprimée : *Sull' ozono, Note e Reflessioni*, di Gius. BELLUCCI. — *Azione del permanganato di potassio sull' aspargina*, per G. CAMPANI. — *Determinazione quantitativa degl' acidi solforoso e solfidrico nei prodotti della combustione delle ligniti piritose*, di C. GIANNETTI. — *Di un fatto chimico che rileva gli errori commessi nella ricerca del glucoso*, di Egidio POLLACCI. — *Ueber die Erregbarkeits-Veraenderungen im Electrotomus und die Fortpflanzungs-geschwindigkeit der Nerven-erregung*, par M. WUNDT.

M. BOUIS dépose sur le bureau, de la part de M. Le Blanc, un exemplaire du *Mémoire sur l'énergie des piles à deux liquides* et un exemplaire de la *Notice sur les travaux scientifiques de M. Félix Le Blanc*.

M. TROOST présente un ouvrage intitulé : *Etat actuel de la métallurgie du plomb en Angleterre, d'après le docteur Percy*, par M. A. RONNA.

M. BÉRARD rend compte d'un Mémoire de M. HORSIN-DÉON sur les *sucrates de chaux*. L'auteur y détermine les conditions dans lesquelles les solutions de sucrate de chaux se coagulent par la chaleur. Ces conditions dépendent à la fois de la composition et de la densité des solutions. La combinaison qui se précipite par l'action de la chaleur est la sucrate tribasique.

M. LAUTH présente un travail de MM. SCHEURER-KESTNER et MEUNIER
NOUV. SÉR., T. XVI. 1871. — SOC. CHIM. 1

sur la chaleur de combustion des houilles de Bwlf et Powel, dont l'emploi est particulièrement avantageux pour la production de la vapeur. Les conclusions de ces expériences s'accordent avec les précédentes, à savoir, que leur chaleur de combustion est supérieure à la somme des chaleurs de combustion de leurs éléments, et que généralement leur pouvoir calorifique est d'autant plus élevé qu'elles renferment plus de carbone fixe.

M. MAUMENÉ cite à l'appui de ses théories les analyses de l'oxyde des battitures, et du chlorure de cuivre obtenu par la combustion du cuivre dans le chlore.

M. DEHÉRAIN communique à la Société le résultat de ses travaux sur l'absorption de l'azote par les plantes. Deux opinions sont en présence, relativement à cette absorption d'azote. D'après l'une, qui a été soutenue par M. G. Ville, les plantes puisent directement dans l'atmosphère l'azote nécessaire à leur développement. D'après l'autre opinion, c'est uniquement à la terre arable que les plantes demandent leur azote. Or la quantité d'azote contenue dans le sol ne va pas en s'épuisant, et les phénomènes météorologiques ne suffiraient pas à lui restituer l'azote pris par les plantes; cette restitution est due à l'azote de l'air qui s'unit à l'oxygène. On sait que l'hydrogène, en brûlant dans l'air, entraîne l'oxydation d'une certaine quantité d'azote, et qu'il se forme de l'acide azotique. La porosité est également une condition favorable à cette oxydation; mais elle est insuffisante; ainsi le biscuit de porcelaine ne la produit pas, mais bien la brique pilée, ce qui tient à ce que cette dernière renferme des matières incomplètement oxydées, et dont l'oxydation entraîne celle de l'azote. La terre arable est dans les mêmes conditions. C'est pour démontrer ce fait que M. DehéRAIN a entrepris les expériences suivantes : La terre ou la substance à expérimenter a été enfermée dans des matras de verre, avec une atmosphère formée de parties égales d'oxygène et d'azote, et chauffée au bain-marie. Les matières employées étaient : la matière noire de la terre arable, dissoute dans la potasse; l'humus du vieux bois, la matière noire du purin, avec de l'ammoniaque ou de la potasse; enfin, la glucose avec de l'ammoniaque; ce dernier mélange réussit le mieux. Dans toutes ces expériences, l'oxygène se trouve complètement absorbé, ainsi qu'une certaine quantité d'azote; ce dernier se transforme en acide azotique, qui est ensuite réduit par la matière organique. C'est donc là le rôle réel du fumier, qui ne vaut pas seulement par la quantité d'azote qu'il renferme, mais aussi par celui qu'il est capable de fixer.

M. LEMAIRE ne croit pas que les expériences de M. Dehérain prouvent l'absorption de l'azote par la terre arable, car ces expériences ont été faites dans des conditions d'alcalinité et autres qui ne se présentent pas dans la nature. M. Dehérain répond qu'il tenait surtout à démontrer la possibilité de la fixation d'azote, et qu'il pense l'avoir démontrée.

MM. FRIEDEL et SILVA, poursuivant leurs recherches sur divers isomères appartenant au groupe propylique, ont étudié l'action du chlore sur le chlorure d'isopropyle. Ils ont reconnu que cette action, convenablement ménagée par une série de distillations par lesquelles ils ont isolé à mesure les produits chlorés formés, fournit à la fois deux chlorures $C^3H^5Cl^2$ isomériques. La distillation permet de séparer nettement le méthylchloracétol et le chlorure de propylène. C'est le premier cas où, dans une chloruration opérée sur des corps de la série grasse, on a obtenu, d'une manière certaine, deux isomères. Ce fait présente donc un certain intérêt et tend à faire voir que la production des isomères n'est pas due à la réaction elle-même, mais aux relations de saturation des atomes substitués. Les auteurs ont réussi à obtenir, à l'aide d'un mode particulier de chloruration, un seul des deux isomères. Le protochlorure d'iode, chauffé en vase clos, à 100° , avec le chlorure d'isopropyle, fournit uniquement le chlorure de propylène.

On connaît déjà d'autres faits, en particulier ceux étudiés par M. Jungfleisch dans son beau mémoire sur les benzines chlorées, qui mettent en évidence une différence entre l'action chlorurante du chlore et celle du chlorure d'iode. Cette différence d'action peut être interprétée, semble-t-il, de la manière suivante : Lorsque le chlorure d'iode agit sur un composé hydrogéné, c'est d'abord en fournissant de l'acide chlorhydrique et en formant un corps iodo-substitué. Ce dernier est décomposé par l'excès de chlorure d'iode, avec formation d'un produit de substitution chloré, et avec mise en liberté d'iode. On voit ainsi comment les produits des deux actions peuvent être tout à fait différents.

M. SCHUTZENBERGER rappelle l'action du chlorure d'iode sur le phénol. Suivant les proportions employées, cette action fournit du phénol mono-, bi-, tri-, tétra- et même penta-iodé. Ces faits sont parfaitement d'accord avec ceux observés par MM. Friedel et Silva.

M. GRIMAUD rend compte d'expériences entreprises avec M. Vogt sur l'action de l'azotate d'éthyle sur l'urée. Ils ont obtenu un corps représentant absolument les mêmes caractères que l'acide parabanique, mais qu'ils n'ont pas encore analysé.

SÉANCE DU 17 NOVEMBRE 1871.

Présidence de M. Friedel.

MM. DE COPPET et S. DE UGARTE sont nommés membres résidants.

Le Secrétaire communique une lettre de M. de Koninck signalant un abus du nom de la Société chimique, dirigé contre lui, relativement à un travail sur la Bryonicine. Les observations publiées faussement sous le couvert de la Société chimique ont trait à l'identité de la bryonicine avec la nitronaphtaline. M. de Koninck, tout en reconnaissant cette identité, proteste contre la forme donnée à ces observations. C'est un devoir de la Société de blâmer publiquement l'abus qui a été fait de son nom.

M. le Secrétaire perpétuel de l'Académie de Harlem, M. DE BAUMHAUER, demande l'échange des publications de l'Académie de Harlem avec celles de la Société chimique, depuis leur origine.

La Société industrielle d'Amiens demande également l'échange des publications.

La Société procède au renouvellement partiel de son Bureau et de son Conseil pour la fin de l'année 1871 et pour l'année 1872.

M. SCHUTZENBERGER est élu président.

MM. WURTZ et DEHÉRAIN sont nommés vice-présidents.

Sont nommés membres du Conseil : MM. FRIEDEL, BERTHELOT, CORNU GIRARD et DEVILLE.

Le Bureau et le Conseil sont donc ainsi constitués :

<i>Président d'honneur,</i>	MM. DUMAS.
<i>Président annuel,</i>	SCHUTZENBERGER.
<i>Vice-présidents,</i>	LAMY, LAUTH, WURTZ et DEHÉRAIN.
<i>Secrétaires,</i>	BOUIS et WILLM.
<i>Vice-secrétaires,</i>	SALET et TERREIL.
<i>Trésorier,</i>	CAVENTOU.
<i>Archiviste,</i>	JUNGFLEISCH.
<i>Membres du Conseil,</i>	BERTHELOT, DE CLERMONT, CLOEZ, CORNU DEBRAY, DEVILLE, FRIEDEL, AMI GAUTIER, Ch. GIRARD, LE BLANC PERSONNE, WYROUBOFF.
<i>Membres du Conseil non résidants,</i>	DESSAIGNES, FAYRE, KUELMANN, MALA GUTI.

M. SCHUTZENBERGER prend place au fauteuil et remercie M. Friedel président sortant, au nom de la Société, des soins qu'il a apportés dans la gestion des affaires de la Société.

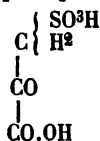
M. RITTER a répété les expériences de M. Béchamp sur la transformation des matières albuminoïdes en urée; ces expériences lui ont donné des résultats satisfaisants, et il présente à la Société des cristaux d'urée, d'oxalate d'urée et d'azotate d'urée obtenus ainsi. C'est donc à tort que plusieurs chimistes allemands ont révoqué en doute les assertions de M. Béchamp.

M. DEHÉRAIN cite des expériences qu'il a faites autrefois dans le même but, et qui lui ont fourni des cristaux ressemblant à l'urée.

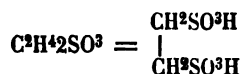
M. WURTZ a également fait répéter ces expériences au laboratoire de l'Ecole de médecine. M. Dobrowslawin avait obtenu des cristaux blancs, différents de l'urée, mais il n'avait pu constater la formation de ce dernier corps; les événements ont mis fin à ces recherches.

M. DEHÉRAIN revient sur ses expériences relatives à la fixation de l'azote par le sol. L'objection soulevée par M. Lemaire, dans la dernière séance, perd beaucoup de son importance par ce fait que, dans certaines expériences faites avec la glucose et l'ammoniaque, l'alcalinité du mélange disparaît, car on y trouve de l'acide carbonique libre, tandis que l'ammoniaque a disparu.

M. FRIEDEL communique un travail de M. DE CLERMONT sur l'action de l'anhydride sulfurique sur l'acide pyruvique; il se forme dans ce cas de l'acide sulfo-pyruvique qui a pour constitution :



M. WURTZ rappelle que l'acide sulfacétique de M. Melsens et le sulfate de carbyle



sont analogues au produit obtenu par M. de Clermont.

M. FRIEDEL communique également un travail de M. Duclaux sur le dosage de petites quantités de cuivre et sur la présence de ce métal dans le cacao et le chocolat.

SÉANCE DU 1^{er} DÉCEMBRE 1871.

Présidence de M. Schutzenberger.

M. RAULIN, docteur ès sciences, agrégé de l'Université, est nommé membre résident.

La Société reçoit une brochure intitulée : *On protoplasmic Life*, par M. C. Calvert.

La Bibliothèque a reçu de M. Ch. Lauth un certain nombre de volumes intéressants, parmi lesquels une portion importante du *Polytechnisches Journal* de Dingler et des *Annales du Génie civil*.

M. RIBAN présente à la Société un nouveau carbure d'hydrogène polymère de l'essence de térébenthine, le tétratérébène $C^{40}H^{64}$, qu'il obtient par l'action du protochlorure d'antimoine sur l'essence de térébenthine. Ce nouveau carbure est solide, parfaitement transparent, presque incolore. Il se forme également dans des réactions déjà connues, telles que celles de l'acide sulfurique et du fluorure de bore sur l'essence de térébenthine. Il donne, avec les acides chlorhydrique et bromhydrique, un dichlorhydrate $C^{40}H^{64}, 2HCl$ et un dibromhydrate $C^{40}H^{64}, 2HBr$.

Le tétratérébène peut aussi être dérivé directement du térébène et du colophène par une action convenable du chlorure d'antimoine. Inversement, si on le soumet à la distillation sèche, il donne naissance à du colophène et à un carbure plus volatil, probablement de l'isotérébenthène.

La production du tétratérébène est accompagnée d'une coloration dont l'auteur a tiré parti pour caractériser les carbures térébiques. Si l'on plonge en effet une perle de protochlorure d'antimoine dans la vapeur d'un carbure térébique, il se produit une coloration rouge orangé vif qu'il considère comme tout à fait caractéristique. Cette réaction est extrêmement sensible; elle ne se produit pas avec les autres carbures d'hydrogène connus.

L'acétylène et l'anthracène donnent des réactions colorées d'un autre ordre. La naphthaline fournit une coloration rose-violet très-riche, mais qui ne se produit plus lorsque cette substance a été longuement purifiée des traces d'impuretés qu'elle contient.

M. Riban continue l'étude du tétratérébène et des colorations qu'il peut donner les carbures d'hydrogène avec le protochlorure d'antimoine. Il présentera très-prochainement à la Société chimique le résultat de ses travaux sur ce sujet.

M. G. LEMOINE résume ses recherches expérimentales sur la *transformation réciproque des états allotropiques du phosphore* effectuée à une même température de 440° . Quel que soit celui des deux états dont on parle, on constate l'existence d'une même limite, correspondant à une certaine tension de vapeur, comme dans les phénomènes de dissociation. Dans la plupart des cas, la transformation est assez lente pour

permettre de déterminer en outre l'influence du temps, la vitesse de la réaction.

M. Lemoine développe ensuite la théorie à laquelle ces expériences l'ont conduit pour l'interprétation des *réactions simples limitées par l'action inverse*. Il définit d'abord la vitesse des réactions simples non limitées, par exemple, de celles où un corps se décompose par la chaleur et de celles où deux corps se combinent directement. Dans le cas de la dissociation, comme dans le cas de la transformation allotropique du phosphore, deux réactions inverses s'exercent simultanément et se limitent l'une l'autre. En réunissant les expressions des vitesses de ces deux actions élémentaires, on a la loi du phénomène observé. Cette théorie, qui se prête à diverses vérifications numériques, interprète nettement les influences, si fréquentes en chimie, du temps, des masses, du changement d'état des surfaces.

M. G. BOUCHARDAT, en étudiant l'action de l'amalgame de sodium sur les solutions de glucose et de sucre de lait, est parvenu à constater la formation de divers alcools monoatomiques : alcool ordinaire, alcool isopropylique et alcool isohexylique. Il n'a pas réussi à constater la production de la glycérine. Enfin, il a pu, dans le cas de glucose, former de grandes quantités de mannite, fait déjà observé par M. Linnemann; et dans le cas du sucre de lait, les deux alcools hexatomiques isomériques de la mannite et de la dulcité.

M. Bouchardat annonce ensuite qu'il a fait l'analyse d'une matière sucrée extraite du suc du sapotillier. Cette matière renferme environ quantités égales de sucre de canne et de sucre de lait, dont la présence dans le règne végétal est ainsi constatée pour la première fois.

SÉANCE DU 15 DÉCEMBRE 1871.

Présidence de M. Schutzenberger.

Sont nommés membres résidants :

M. CH. RISLER, au laboratoire de la Sorbonne; G. DE LAIRE et GAUDIT.

M. GRIMAUX entretient la Société de l'action de la potasse alcoolique sur le chlorure de tolylène (méthyle-toluène) bichloré $C^8H^8Cl^2$.

A l'occasion d'une note de M. Lippmann sur les dérivés bromés du phénate d'éthyle, M. Grimaux fait connaître qu'il a, depuis longtemps, obtenu le bromo- et le dibromophénate d'éthyle,



par l'action du brome sur le phénate d'éthyle dissous dans le chloro-

forme. Le premier est un liquide incolore, d'une odeur d'anis, bouillant entre 228 et 230°; le second est en cristaux volumineux, brillants, fusibles à 55° et bouillant à 270°.

M. CH. GIRARD fait une communication relative à une note de MM. DUSART et BARDY, présentée à l'Académie des sciences et ayant pour titre : « *Faits relatifs à l'histoire des phénols.* » M. Girard s'attache notamment à démontrer la différence qui existe entre les acides sulfoconjugués des phénols et les acides sulfoviniques, ainsi que celle qui distingue les chlorures, bromures et iodures de phényle de ceux des alcools proprement dits.

M. CORNU, après quelques remarques sur le petit nombre de propriétés physiques (point d'ébullition, densité, etc.) utilisées en chimie pour définir l'individualité des composés, propose, dans le cas des liquides, de recourir au caractère de la *viscosité*.

Il rappelle à ce sujet les expériences de Poiseuille et de Graham, et l'appareil très-simple (consistant en un tube capillaire muni d'un réservoir) à l'aide duquel on peut mesurer la viscosité par le temps de passage d'un volume donné de liquide à travers le tube capillaire sous une pression donnée.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE (1).

Recherches sur la transformation réciproque des deux états allotropiques du phosphore (2), par M. G. LEMOINE.

Des études approfondies ont montré qu'un grand nombre de phénomènes chimiques sont le résultat de l'équilibre de deux actions contraires. Tels sont : la décomposition mutuelle des sels, étudiée par Dulong et M. Malaguti; les phénomènes de dissociation; l'action de l'étincelle électrique sur plusieurs mélanges gazeux; la formation et la décomposition des éthers.

La transformation réciproque des deux états allotropiques du phosphore appartient à ce groupe des réactions limitées par l'action inverse. Elle s'y distingue par l'extrême simplicité des conditions théoriques,

(1) Ces mémoires ont été présentés dans les séances de novembre et de décembre 1871. E. W.

(2) Une première note a été présentée à la Société chimique dès le début de ces expériences, le 19 juillet 1867 (*Bulletin de la Société chimique*, année 1867, t. VIII, p. 71.)

car elle porte sur les molécules d'un même corps simple, ne différant entre elles que par une certaine quantité de chaleur : c'est un véritable *changement d'état chimique*. Une transformation analogue a lieu pour plusieurs corps composés : le cyanogène, l'acide cyanique, le chloral, le styrolène, les acides itaconique et citraconique, etc.

Au delà de 260°, on peut produire à volonté pour le phosphore chacune des deux transformations inverses. Si l'on chauffe en vase clos une quantité suffisante de phosphore ordinaire, il donne du phosphore rouge. L'inverse a lieu en partant du phosphore rouge. Le présent travail, appuyé sur cent trente déterminations complètes, a pour but la mesure de ces phénomènes. Il en montre la *limite commune* et les rapproche ainsi des phénomènes de dissociation. Mais en même temps, dans la plupart des cas, l'action est assez lente pour qu'on doive suivre sa marche progressive. Cette étude donne sur l'influence du temps, sur la *vitesse des réactions*, des renseignements d'une portée très-générale.

§ 1. — MODE D'EXPÉRIENCE.

Toutes les déterminations sont relatives à la température de 440°. Cette température constante, produite par l'ébullition du soufre, était obtenue avec l'appareil de M. H. Deville. Les ballons, portés vers 200° pour chasser l'humidité, étaient fermés vides. Après avoir chauffé à 440°, on refroidissait brusquement, avec de l'eau chaude, pour éviter l'influence des températures intermédiaires. Les deux états allotropiques étaient séparés par le sulfure de carbone. Leur dosage se faisait par un ou plusieurs des procédés suivants :

I. *Pesée du phosphore rouge résidu*. Le phosphore ordinaire est alors obtenu par différence.

II. *Pesée directe du phosphore ordinaire*. La dissolution dans le sulfure de carbone est évaporée avec une extrême lenteur ; elle se solidifie dans une atmosphère d'hydrogène en présence de potasse imbibée d'alcool qui absorbe les dernières traces du dissolvant. Très-souvent, la solidification du phosphore s'opère brusquement, seulement au moment où l'on soulève le ballon où il se trouve : c'est un nouvel et curieux exemple des phénomènes de surfusion si bien étudiés dans ces derniers temps.

III. *Dosage du phosphore ordinaire à l'état de pyrophosphate de magnésie*. L'attaque du phosphore solidifié se fait avec 1 volume d'acide azotique et 1 1/2 volume d'eau, en condensant les vapeurs dégagées. On sur-oxyde par le chlore. On précipite la liqueur avec les précautions ordi-

naires, mais en y ajoutant $1/4$ de son volume d'alcool; on lave avec un mélange de 1 volume d'ammoniaque, 1 volume d'alcool et 3 à 4 volumes d'eau.

IV. *Dosage direct par les liqueurs titrées.* La dissolution de phosphore dans le sulfure de carbone est versée peu à peu, à l'aide d'une burette graduée, dans 10 centimètres cubes d'une dissolution de brome très-pur dans le sulfure de carbone. Le liquide jaunit et il devient complètement incolore au moment où a lieu la formation du proto-bromure PhBr^3 .

§ 2. — TRANSFORMATION DU PHOSPHORE ROUGE.

Lorsqu'on chauffe du phosphore rouge à une température constante, la quantité de phosphore ordinaire produit dépend du volume de l'espace offert à la transformation, du poids de phosphore rouge employé, enfin du temps pendant lequel a été maintenue la température propre à opérer le changement d'état. Nous devons donc examiner successivement l'influence de ces diverses quantités.

I. *Influence du volume.* Si des espaces différents contiennent des quantités de phosphore rouge proportionnelles aux volumes, les quantités de phosphore ordinaire obtenues dans un même temps sont elles-mêmes proportionnelles à ces volumes.

La transformation se ramène ainsi à un espace de 1 litre. Elle dépend donc avant tout de la tension de la vapeur de phosphore. On peut ainsi chercher à suivre son analogie soit avec la volatilisation, soit avec la dissociation.

Dans les expériences citées ci-dessous (1), t désigne la durée de la température de 440° , V le volume, P le poids de phosphore rouge introduit, Y le poids de phosphore ordinaire obtenu :

t	8 h.	8 h.	8 h.	8 h.	8 h.	8 h.	8 h.	8 h.	8 h.	8 h.
	c.c.	c.c.	c.c.	c.c.	c.c.	c.c.	c.c.	c.c.	c.c.	c.c.
V	498,1	278,6	476,3	63,9	516,8	91	414,4	153,7	82,7	455,0
	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.
P	0,903	0,529	2,348	0,313	8,296	1,458	12,530	4,601	7,927	46,324
Y	0,663	0,373	1,336	0,183	2,340	0,421	1,819	0,686	0,324	1,751
$\frac{P}{V}$	1,81	1,90	4,93	4,90	16,05	16,02	30,24	29,94	95,85	102,0
$\frac{Y}{V}$	1,33	1,34	2,87	2,86	4,55	4,65	4,39	4,46	4,11	4,05

(1) Pour abrégé, je ne donne les détails numériques que pour ces premières expériences. Partout ailleurs, les poids de phosphore rouge et de phosphore

II. Influence de la masse de phosphore rouge. Examinons, d'après les nombres précédents, l'influence du poids de phosphore rouge introduit sur le poids de phosphore ordinaire obtenu dans un temps donné (huit heures). Cette influence est complexe, car elle est liée à la vitesse de la transformation qui sera étudiée tout à l'heure.

Avec de petites quantités (1^{er},8 et 4^{er},9 par litre), la transformation porte sur une fraction de plus en plus grande à mesure qu'on prend des poids plus petits, mais elle n'est *jamais totale* : dans des expériences spéciales, 0^{er},63 et 0^{er},57 ont donné, en huit heures, seulement 0^{er},60 et 0^{er},55 de phosphore ordinaire.

Dès qu'on arrive à 16 grammes, la quantité de phosphore ordinaire s'éloigne assez peu de 4^{er},6 par litre. Elle ne croît pas indéfiniment avec la quantité de phosphore rouge : la *transformation est limitée*.

Ce nombre de 4^{er},6 correspondrait exactement à une tepsion maximum sans une perturbation singulière : la quantité de phosphore ordinaire diminue notablement lorsqu'on prend de grandes quantités de phosphore rouge : avec 1000 grammes par litre, on n'a guère plus de 3^{er},65. Cette perturbation vient d'un changement partiel en phosphore rouge du phosphore ordinaire d'abord produit. Plusieurs faits confirment l'existence de cette transformation inverse : chauffé en grande quantité, le phosphore rouge prend en partie une teinte plus pâle, due à cette seconde formation : il forme un culot et des grumeaux extrêmement difficiles à désagréger. Le phosphore ordinaire, se condensant entre les particules de phosphore rouge, et se changeant lui-même en cet état allotropique, a cimenté ces particules entre elles, quoiqu'il n'y ait eu aucune fusion véritable.

Lorsqu'on sépare par le sulfure de carbone le phosphore rouge, résidu des diverses expériences précédentes, et qu'on le chauffe de nouveau à 440°, il donne des nombres d'accord avec les précédents, même après deux opérations successives. Si au bout de 8 heures la transformation de petites quantités de phosphore rouge est incomplète, cet effet n'est donc pas dû à la présence de parties moins volatiles ; le résidu est sensiblement de même nature que la portion de substance volatilisée : le phosphore rouge employé est chimiquement *homogène*.

III. Influence du temps. 1° Lorsqu'on chauffe moins de 8 heures, la transformation du phosphore rouge est en général moins complète. Il n'y a d'exceptions que pour les grandes quantités, par exemple pour ordinaire seront ramenés à un litre, c'est-à-dire que je citerai seulement les valeurs des quotients $\frac{P}{V}$ et $\frac{Y}{V}$

30 grammes par litre chauffés 2 heures, parce que la perturbation due à la transformation inverse ne s'est pas encore fait sentir :

gr.			gr.			gr.		
Pour $\frac{P}{V} = 1,80$,	on a en 2 heures	$\frac{Y}{V} = 0,80$	au lieu de	1,33	en 8 heures			
—	4,9	—	1,62	—	2,90	—		
—	16,0	—	3,67	—	4,60	—		
—	30,0	1/2	4,54 (1)	—	4,40	—		
—	30,0	2	4,75	—	4,40	—		

2° En chauffant plus de 8 heures, la transformation, avec de petites quantités, devient plus complète, mais ses progrès sont très-lents. Pour de grandes quantités, la perturbation produit une diminution notable, corrélative d'une agglomération plus grande; mais les variations se ralentissent de plus en plus à mesure que le temps augmente : par exemple, 80 grammes par litre-chauffés 23 heures, 32 heures et 47 heures, donnent successivement 3^{er},93, 3^{er},74 et 3^{er},72 de phosphore ordinaire.

3° Le résumé général suivant exprime la relation entre le temps et les quantités de phosphore ordinaire produites à 440° par différents poids de phosphore rouge (2) :

	gr.	t 1/2 h.	2 h.	8 h.	23 h.	32 h.	47 h.	54 h.	83 h.
		gr.	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.
$\frac{P}{V} = 1,8$	$\frac{Y}{V} \dots$	"	0,80	1,33	"	1,7	"	"	"
$\frac{P}{V} = 4,9$	$\frac{Y}{V} \dots$	"	1,62	2,9	"	"	3,2?	"	3,32
$\frac{P}{V} = 7,8$	$\frac{Y}{V} \dots$	"	"	3,5	"	"	"	"	"
$\frac{P}{V} = 16$	$\frac{Y}{V} \dots$	"	3,67	4,6	"	4,0	"	3,6?	"
$\frac{P}{V} = 30$	$\frac{Y}{V} \dots$	4,54	4,75	4,4	3,9	3,7	3,7	"	"
$\frac{P}{V} = 100$	$\frac{Y}{V} \dots$	"	4,1	"	"	"	"	"	"
$\frac{P}{V} = 1000$	$\frac{Y}{V} \dots$	"	3,5?	"	"	"	"	"	"

Ces nombres montrent bien nettement l'influence de la masse du phosphore rouge sur la vitesse de la transformation : la production d'une même quantité de phosphore ordinaire est extrêmement lente si l'on est parti de petites quantités de phosphore rouge, très-rapide au contraire avec de grandes masses.

(1) Ce nombre est emprunté aux expériences de M. Hittorf.

(2) J'ai constaté que la pression d'un gaz inerte ne diminue que très-peu la transformation; mais j'omets ici cette série d'expériences accessoires pour ne pas allonger ce résumé.

Considéré dans sa marche progressive, le phénomène offre deux actions inverses qui le compliquent, et sur lesquelles il est nécessaire d'insister.

Dans la première phase, domine la transformation du phosphore rouge. Elle est d'autant plus rapide et se produit jusqu'à un maximum d'autant plus élevé qu'on est parti de masses plus grandes.

L'action inverse finit par devenir prédominante pour des masses un peu grandes de phosphore rouge (16 ou 30 grammes par litre), puis-qu'alors le phosphore ordinaire diminue. Mais le maximum d'abord atteint correspondrait à un équilibre définitif s'il n'était rendu instable par une perturbation spéciale, par une agglomération qui est d'autant plus prompte qu'on part de masses plus grandes, c'est-à-dire que le jeu des deux actions élémentaires inverses est plus rapide. Cette influence d'un changement d'état des surfaces n'est pas rare en chimie : c'est elle qui produit la polarisation des électrodes : de même, lorsqu'on cherche à dissoudre certains oxydes dans un acide concentré, l'action se ralentit souvent très-promptement à cause du peu de solubilité du sel formé dans l'acide employé.

Sans l'agglomération du phosphore rouge, sa transformation, toute lente qu'elle soit, serait exactement comparable à l'équilibre mobile de la vaporisation d'un liquide. Mais malgré la perturbation sur laquelle nous venons d'insister, la transformation du phosphore rouge *paraît par tendre, dans tous les cas, vers une limite à peu près identique, comprise entre 3^{er},5 et 3^{er},7 de phosphore ordinaire par litre.* La tension correspondant à ce nombre représente, dans les conditions de l'expérience, le dernier terme, l'état d'équilibre à peu près complet du phénomène.

§ 3. — TRANSFORMATION DU PHOSPHORE ROUGE EN PRÉSENCE D'UN APPAREIL DE CONDENSATION.

Dans toutes les expériences précédentes, le phosphore rouge était chauffé dans un espace limité et vide, porté dans toutes ses parties à 440°. J'ai fait une série de déterminations accessoires dans lesquelles le phosphore rouge était mis en communication avec un appareil de condensation à la pression atmosphérique ordinaire, de manière à produire une distillation.

1. Dans ces conditions, la transformation du phosphore rouge devient illimitée, mais elle est encore extrêmement lente. En appelant P le poids de phosphore rouge introduit, et Y le poids de phosphore or-

dinaire total produit, c'est-à-dire la perte de poids du phosphore rouge, et en ramenant tout à 1 litre, on a les résultats suivants :

t...	7 h.	8 h.	2 h.	1 h. 1/2	3 h.	2 h. 1/2
	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.
$\frac{P}{V}...$	49,5	47,8	31,1	22,4	23,2	19,9
$\frac{Y}{V}...$	21,9	23,6	7,7	6,4	9,2	7,3

II. La densité de vapeur obtenue en partant du phosphore rouge semble, *a priori*, devoir être la même que celle qu'on obtient en partant du phosphore ordinaire, puisque les vapeurs émanées du phosphore rouge reproduisent le phosphore ordinaire par refroidissement. Néanmoins, il paraissait utile d'essayer cette vérification, car d'après M. Hittorf les deux états allotropiques du phosphore, chauffés dans un espace limité, donneraient des vapeurs ayant pour chacun de ces états une tension maximum différente. On admet d'ailleurs que l'ozone a une densité égale à une fois et demi celle de l'oxygène ordinaire.

Le poids par litre de la vapeur de phosphore restant dans le ballon à 440° a varié de 28^r,36 à 28^r,41. MM. H. Sainte-Claire Deville et Troost, dans leur travail, devenu classique, ont trouvé 28^r,12 en partant du phosphore ordinaire. La différence doit être négligée : elle vient surtout des difficultés de mes expériences, notamment de la lenteur de la transformation. Elle peut tenir aussi à la différence générale qui existe entre la densité de vapeur d'un corps et la densité de cette même vapeur saturée, existant en présence d'un excès du corps non volatilisé, ce qui est le cas des expériences actuelles.

§ 4. — ESSAI DE SÉPARATION DES DEUX TRANSFORMATIONS INVERSES.

Lorsqu'on chauffe du phosphore rouge, le phosphore ordinaire d'abord produit se change de nouveau en phosphore rouge : l'une des transformations est nécessairement accompagnée et limitée par l'autre.

Il serait important d'isoler expérimentalement les deux actions élémentaires inverses dont on observe seulement la résultante. On peut dans ce but chauffer à 440° du phosphore rouge en présence du cuivre : le phosphore ordinaire est absorbé à mesure qu'il se dégage. Dès lors, la transformation devient illimitée (1). Ce seul fait montre bien que dans

(1) Par exemple, en chauffant 0 gr. 920 de phosphore rouge pendant 8 heures, dans un ballon de 187 cent. cubes, en présence de 18 gr. 316 de cuivre, on trouve, après refroidissement, 0 gr. 915 de phosphore absorbé, c'est-à-dire 99 % du poids introduit.

les expériences ordinaires, la limite résulte en réalité de *l'équilibre mobile* qui finit par s'établir entre les deux actions élémentaires inverses s'exerçant dès le commencement d'une manière simultanée.

Je déduis de ces expériences (1) la quantité a de phosphore ordinaire que le phosphore rouge dégage par gramme et par heure, à la température de 440° :

t	V	C	P	Y	$\frac{P}{V}$	$\frac{Y}{V}$	$\frac{Y}{P}$	a
	cent. c.	gr.	gr.	gr.				
2 h.	21,9	17,129	0,836	0,394	38,2	18,0	0,47	0,32
3 h.	20,2	11,954	0,479	0,276	23,7	13,7	0,58	0,29
3 h.	23,3	10,988	0,914	0,551	39,2	23,7	0,60	0,31

Ces résultats exigent deux corrections principales :

1° Pendant les températures antérieures à 440° , l'absorption correspond déjà, dans les conditions de l'expérience, à 7 % du poids du phosphore rouge ;

2° Le cuivre, à 440° , n'absorbe pas instantanément le phosphore ordinaire : la vapeur subsiste en présence du métal avec une tension très-notable. L'absorption n'est complète que pendant le refroidissement, à des températures telles que 290° ou 300° , où le phosphore rouge n'émet plus de phosphore ordinaire qu'avec une excessive lenteur et où le métal peut au contraire se combiner encore à la vapeur persistante. A 440° , la vitesse d'absorption du cuivre est mise en opposition avec la vitesse de transformation du phosphore rouge.

La séparation des deux actions inverses n'est donc pas complète. Cependant, comme première approximation, on peut dire que la transformation du phosphore rouge à 440° , si elle n'était pas limitée par l'action inverse, donnerait par gramme et par heure $0^{\text{sr}},3$ de phosphore ordinaire.

(1) Il faut tenir compte par le calcul de la variation incessante du poids de phosphore rouge. Par exemple, lorsqu'on chauffe 1 gr. pendant 2 heures, on trouve qu'il perd 0 gr. 47 ; il reste donc au bout des 2 heures 0 gr. 53 de phosphore rouge, de sorte que la quantité moyenne qui s'est transformée est

$$\frac{1,00 + 0,53}{2} = 0^{\text{sr}},765.$$

La quantité perdue par gramme et par heure est donc approximativement

$$\frac{1}{2} \frac{0,47}{0,765}.$$

Parmi les déterminations très-nombreuses que j'ai faites, je choisis ici les expériences correspondant à un grand excès de cuivre C et à un petit volume V, car alors la tension de la vapeur de phosphore persistante a moins d'influence. Les résultats s'appliquent seulement au phosphore rouge qui n'a pas subi l'agglomération due à la réaction inverse.

§ 5. — TRANSFORMATION DU PHOSPHORE ORDINAIRE.

La seule action de la lumière change le phosphore ordinaire en phosphore rouge, soit qu'on le prenne à l'état solide, soit qu'on opère avec une dissolution dans le sulfure de carbone. Ce fait est connu depuis longtemps, mais l'expérience suivante le manifeste d'une manière rigoureuse. On chauffe du phosphore dans un ballon où l'on a fait le vide, et on ferme à la lampe au moment de l'ébullition cessante (1); le ballon est ensuite exposé à l'action de la lumière pendant plusieurs années. Le phosphore incolore, ainsi renfermé dans un espace parfaitement vide, change peu à peu de couleur : on le voit prendre successivement toutes les teintes depuis le jaune jusqu'au rouge foncé, sans que cependant l'action s'étende beaucoup au delà des parties superficielles. Cette transformation allotropique sous l'influence de la lumière est, du reste, extrêmement sensible, et se prête à une expérience de cours très-facile à répéter : on met du phosphore dans un tube et on provoque la fusion de manière à enduire toute la surface intérieure d'une légère couche de phosphore ; on enveloppe l'une des moitiés du tube avec du papier gris et on expose à l'action de la lumière ; au bout de très-peu de temps d'insolation, l'une des moitiés du tube a nettement changé de teinte en jaunissant ; l'autre partie est restée incolore.

Par l'action de la chaleur, la transformation du phosphore ordinaire en phosphore rouge commence vers 200° : elle se manifeste d'abord par la production de ces teintes successives qu'on voit apparaître sous l'influence de la lumière, et qui toujours correspondent à la formation de phosphore insoluble. On ne peut pas faire bouillir de phosphore ordinaire à la pression habituelle, c'est-à-dire vers 290°, sans obtenir un peu de phosphore rouge. Au delà de cette température, la transformation, obtenue en vase clos, est de plus en plus rapide, mais toujours incomplète. Elle donne du phosphore rouge extrêmement compacté, très-dur, adhérant fortement aux parois du vase. Ce phosphore rouge est tellement imprégné de phosphore ordinaire qu'il est très-difficile de l'en débarrasser complètement ; le meilleur moyen d'y arriver est de le laisser digérer un ou deux jours à froid avec du sulfure de carbone : c'est grâce à cette simple précaution que j'ai pu effectuer tous les dosages qui seront cités plus loin.

(1) Dans ces conditions (pression de quelques centimètres de mercure seulement), l'ébullition se produit à des températures d'environ 170°, c'est-à-dire très-inférieures à celles où le phosphore ordinaire se change en phosphore rouge.

La compacité du phosphore rouge ainsi obtenu se conçoit aisément si l'on se reporte aux expériences sur la transformation inverse. Le phosphore rouge se forme dans une masse de phosphore ordinaire liquide, qui elle-même se change peu à peu en phosphore rouge. Les particules éparses de phosphore rouge formées tout d'abord sont donc bientôt soudées entre elles par le nouveau phosphore rouge formé aux dépens du phosphore ordinaire. Le phénomène est exactement comparable à celui de la prise des mortiers ordinaires, qui en se solidifiant réunissent les particules de sable, sans que ce sable ait à aucun degré été dissous. On obtient en définitive une masse qui présente l'aspect d'un corps fondu sans avoir subi de fusion véritable. Ainsi s'explique la formation des masses très-compactes de phosphore rouge qui ont servi aux déterminations de chaleur spécifique faites par M. Regnault : elles avaient été obtenues en chauffant du phosphore ordinaire pendant un temps extrêmement long.

Les expériences quantitatives qui ont fait l'objet spécial de mon travail sont toutes relatives à la température de 440°. Elles sont exactement comparables à celles qui ont été décrites pour la transformation du phosphore rouge.

Influence du volume. Si des espaces différents contiennent des quantités de phosphore ordinaire proportionnelles aux volumes, les quantités de phosphore ordinaire persistant au bout d'un même temps sont elles-mêmes proportionnelles à ces volumes.

La transformation est donc avant tout un phénomène de tension de vapeur; de même que lorsqu'on part du phosphore rouge, on peut ramener toutes les expériences à ce qui se passerait dans un espace de 1 litre.

Soient t le nombre d'heures, V le volume, P et Y les poids de phosphore ordinaire introduit et de phosphore ordinaire persistant :

t	8 h. c.c.	8 h. c.c.	8 h. c.c.	8 h. c.c.
V	158,5	160,4	527,9	485,5
	gr.	gr.	gr.	gr.
P	5,0	5,1	15,4	14,7
Y	0,625	0,630	2,107	1,973
$\frac{P}{V}$	31,2	31,8	29,1	30,3
$\frac{Y}{V}$	3,94	3,93	3,99	4,06

Influence de la masse de phosphore ordinaire. Pour un même temps (aux heures), l'influence du poids de phosphore ordinaire sur la quantité de

phosphore ordinaire persistant est complexe, car elle est liée à celle des vitesses de la réaction :

	Pour $\frac{P}{V} =$	gr. 2,85	on a	$\frac{Y}{V} =$	gr. 2,85
	—	5,9	—	—	5,3
	—	16,0	—	—	5,0
	—	30,0 (1)	—	—	4,0

En huit heures, la tension persistante est donc maximum pour 7 grammes environ de phosphore ordinaire introduit par litre. Les petites quantités (2^{gr},85) n'éprouvent aucune transformation : c'est ainsi qu'une petite quantité de vapeur se maintient sans condensation partielle si elle est au-dessous de la tension maximum.

Influence du temps. L'influence du temps, si complexe lorsqu'on prend le phosphore rouge comme point de départ, est au contraire extrêmement simple lorsqu'on opère avec du phosphore ordinaire.

Chauffé moins de 8 heures, le phosphore ordinaire donne moins de phosphore rouge. Il est utile de remarquer que pour les masses un peu grandes, c'est surtout dans les premiers moments que la transformation est rapide : au bout de 2 heures, 30 grammes par litre ne laissent déjà plus que 5^{gr},3 de phosphore ordinaire.

En chauffant plus de 8 heures, le poids de phosphore ordinaire persistant diminue, mais la transformation est d'autant plus lente qu'on part de plus faibles quantités. D'ailleurs elle tend vers une limite (3^{gr},6 pour 30 grammes par litre).

Envisagée dans sa marche progressive, la transformation du phosphore ordinaire en phosphore rouge à 440° offre donc une diminution continue, mais de plus en plus lente ; c'est ce que montre le résumé général suivant :

	t	2 h.	8 h.	17 h.	24 h.	32 h.	41 h.
P	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.
$\frac{P}{V} =$ 2,9	$\frac{Y}{V} \dots$	»	2,0	»	»	»	»
$\frac{P}{V} =$ 5,9	$\frac{Y}{V} \dots$	»	5,3	»	»	4,0	4,7
$\frac{P}{V} =$ 16,0	$\frac{Y}{V} \dots$	»	5,0	»	»	»	»
$\frac{P}{V} =$ 30,0	$\frac{Y}{V} \dots$	5,3	4,0	3,7	3,6	»	3,6

La transformation du phosphore ordinaire en phosphore rouge n'est donc pas troublée par une perturbation comme la transformation inverse. Cette différence se conçoit aisément d'après les circonstances

(1) Au-delà de 30 grammes par litre, il y a toujours explosion.

physiques où l'on se trouve placé dans les deux cas. Lorsqu'on part du phosphore rouge, l'agglomération du phosphore rouge résidu est lente et progressive : elle vient de la condensation du phosphore ordinaire d'abord formé, condensation lentement effectuée à la surface des particules qui doivent être peu à peu soudées entre elles. Au contraire, lorsqu'on part du phosphore ordinaire, le phosphore rouge, d'abord formé, est tout de suite placé au sein d'un grand excès de phosphore ordinaire qui se transforme, et par conséquent se solidifie avec une grande rapidité. On doit donc obtenir une compacité presque immédiate, tandis qu'en partant du phosphore rouge, la compacité est progressive et peut même amener un équilibre instable entre les deux actions élémentaires inverses qui s'exercent continuellement.

Au point de vue théorique, il est important de remarquer que la vitesse de transformation du phosphore ordinaire, à un instant donné, dépend non-seulement de la quantité de phosphore ordinaire persistant, mais encore de la quantité de phosphore rouge déjà formé. Ainsi, 6 grammes après 8 heures, et 30 grammes après 2 heures, laissent une même quantité, 5^{gr},3 de phosphore ordinaire par litre; mais dans l'une des expériences la transformation est encore bien plus lente que dans l'autre.

Au point de vue pratique, il est utile d'insister sur ce que la transformation en vase clos est surtout favorable à la production du phosphore rouge. Si dans un vase de 1 litre on chauffe à 440° environ 30 grammes de phosphore rouge, on n'obtiendra que 3^{gr},6 de phosphore ordinaire (4^{gr},8 dans les premiers instants) : si l'on chauffe 30 grammes de phosphore ordinaire, on arrivera assez vite à obtenir $(30^{\text{gr}} - 3,6) = 26^{\text{gr}},4$ de phosphore rouge. Dans les usines où l'on fabrique le phosphore rouge, il y aurait donc, ce semble, un intérêt réel à opérer régulièrement à des températures notablement supérieures à 200° ou 290°, et par conséquent sous pression : on laisserait d'abord l'action se commencer à la pression ordinaire, c'est-à-dire au-dessous de 290°; on la compléterait ensuite en fermant la communication avec l'atmosphère et en élevant la température. La réaction serait ainsi beaucoup plus rapide.

§ 6. — IDENTITÉ DES LIMITES EN PARTANT DES DEUX ÉTATS
ALLOTROPIQUES.

On peut maintenant rattacher entre elles les deux séries d'expériences entreprises en partant des deux états allotropiques. Lorsqu'on

chauffe du phosphore rouge, on obtient du phosphore ordinaire. Lorsqu'on chauffe du phosphore ordinaire, il donne lui-même du phosphore rouge. Les deux phénomènes inverses tendent-ils, ainsi qu'on peut le supposer *a priori*, vers un même état d'équilibre?

Comparons d'abord les quantités $\frac{Y}{V}$ de phosphore ordinaire obtenues dans les deux séries d'expériences en partant de 30 grammes par litre; c'est le cas où les déterminations sont les plus nombreuses :

Nombre d'heures	2	8	17	23-24	32	41	47
	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.
Avec le phosphore rouge	4,75	4,4	»	3,9	3,7	»	3,7
Avec le phosphore ordinaire	5,30	4,0	3,7	3,6	»	3,6	»

Les deux séries tendent vers une même limite, 3^{sr},6 environ. Lorsqu'on part du phosphore rouge, on obtient d'abord une quantité supérieure, mais ce maximum est instable : le phosphore rouge résidu arrive bientôt à prendre un état d'agglomération très-analogue à celui du phosphore rouge qui se forme lorsqu'on part du phosphore ordinaire. Dès lors, les conditions de l'équilibre mobile entre les deux actions élémentaires inverses se trouvent être les mêmes, et les nombres obtenus en partant de l'un ou de l'autre des deux états allotropiques se rapprochent jusqu'à être presque identiques.

La limite 3^{sr},6 se retrouve à très-peu près la même pour d'autres quantités de phosphore :

1° Avec 16 grammes de phosphore rouge, en 54 heures, on a environ 3^{sr},6;

2° Avec 4^{sr},9, la transformation progresse avec une telle lenteur qu'on ne peut pas expérimentalement atteindre la limite, mais elle semble peu inférieure à 3^{sr},6.

Ces résultats contredisent formellement les conclusions d'un travail de M. Hittorf (1); d'après ce savant, le phosphore rouge et le phosphore ordinaire donneraient chacun des tensions de vapeurs distinctes, correspondant, pour 440°, à 4^{sr},5 et 7 grammes par litre. Les expériences de M. Hittorf étaient trop peu nombreuses. Ses résultats numériques, isolés, sont sensiblement identiques aux miens et leur servent de confirmation.

En résumé, la transformation du phosphore est avant tout un phénomène de tension de vapeur, mais elle subit l'influence du temps d'une manière très-marquée. La vitesse du phénomène est très-diffé-

(1) *Annales de Poggendorff*, t. cxxvi, année 1865.

rente suivant les quantités dont on part : avec de grandes masses de phosphore rouge, la transformation est très-rapide ; avec de petites quantités, elle est extrêmement lente ; les variations se ralentissent d'ailleurs de plus en plus, à mesure qu'on chauffe plus longtemps. *Main quel que soit celui des deux états allotropiques employés, la transformation tend vers une même limite*, environ 3^{es},6 de phosphore ordinaire par litre, pour la température de 440°.

Les résultats très-variés obtenus dans ce travail seront coordonnés au point de vue de la vitesse des réactions, dans une même loi générale qui sera développée ultérieurement.

J'ai exécuté moi-même toutes ces expériences à l'Ecole polytechnique, dans le laboratoire de M. Fremy.

Chaleur de combustion de deux houilles du pays de Galles,
par MM. A. SCHEURER-KESTNER et Charles MEUNIER.

Des expériences faites par des ingénieurs anglais sur les houilles anglaises de Bwlf et de la mine de M. Powel ont montré que ces combustibles sont extrêmement avantageux pour la production de la vapeur. Leurs rendements en eau vaporisée dépassant de beaucoup ceux des autres houilles employées par l'industrie, il était intéressant de déterminer leur chaleur de combustion, afin de voir si les qualités exceptionnelles de ces combustibles tiennent à leur nature ou à une pureté plus grande.

Nous avons pu nous procurer deux wagons livrés comme marchandise courante par les mines anglaises à la compagnie des *Transatlantiques*. La houille de ces deux wagons a été essayée en grand pour le chauffage des chaudières à vapeur ; des échantillons moyens ont été analysés et brûlés dans le calorimètre (1). Des résultats obtenus dans les deux cas, il ressort que la chaleur de combustion des houilles Bwlf et Powel est un peu inférieure à celle de la houille de Ronchamp et surtout à celles des houilles du Creusot ; que, par conséquent, il faut chercher ailleurs leur efficacité comme combustible. En effet, elles sont très-peu chargées de matières fixes ; — sur la grille des générateurs elles ont laissé moins de 5 % de cendres ; à l'essai en petit, elles n'en ont fourni que 3.72 et 3.32 %. Leur pouvoir calorifique, supérieur comme combustible industriel, est donc à attribuer principalement à leur pureté.

(1) Voy. *Bulletin de la Société chimique*, premier volume de 1870, p. 190.

Houille de Bolf.

Analyse. — 0.2491 ont produit :

Cendres	0.00765
Eau	0.081
Acide carbonique	0.7987

0.210 ont produit :

Cendres	0.0075
Eau	0.738
Acide carbonique	0.6739

3.504 ont produit 2.876 de coke; 2.540 ont perdu, à 105°, 0.016 d'eau.

Essai calorimétrique.

Matière	0.446
Carbone non brûlé	0.104
Cendres	0.016
Oxyde de carbone	0.0121

Elévation de température du calorimètre : 1°.3614.

Valeur du calorimètre en eau : 2,117 grammes (1).

Calories passées dans le calorimètre	2882
— du carbone non brûlé	840
— de l'oxyde de carbone	29
— de l'hydrogène non brûlé	0
	3751

Matière employée	0.4460
Eau à retrancher	0.0028
	0.4432

Cendres à retrancher	0.0160
	0.4272

Matière sèche et pure 0.4272

d'où 0.4272 de matière pure ont produit 3751 calories, ou 8780 pour 1 kilogramme.

Houille de M. Powel.

Analyse. — 0.1928 ont produit :

Cendres	0.008
Eau	0.0675
Acide carbonique	0.626

0.2087 ont produit :

Cendres	0.0069
Eau	0.075
Acide carbonique	0.6721

3.660 ont produit 3.490 de coke; 1.725 ont perdu, à 105°, 0.013 d'eau.

(1) L'élévation est indiquée, corrections faites.

Essai calorimétrique.

1.	Matières	0.4495
	Carbone non brûlé	0.0485
	Cendres	0.0165
	Oxyde de carbone	0.0224

Élévation de température du calorimètre : 1°.6016.

Calories passées dans le calorimètre	3309
— du carbone non brûlé	391
— de l'oxyde de carbone	53
— de l'hydrogène non brûlé	0
	3834

Matière employée	0.4495
Eau à retrancher	0.0032

0.4463

Cendres à retrancher	0.0165
----------------------	--------

0.4298

d'où 0.4298 de matière pure ont produit 3834 calories ou 8927 pour l'unité.

II.	Matière	0.372
	Carbone non brûlé	0.042
	Oxyde de carbone	0.0085
	Cendres	0.0145

Élévation de température du calorimètre, 1°.3326.

Calories passées dans le calorimètre	2821
— du carbone non brûlé	339
— de l'oxyde de carbone	20
— de l'hydrogène	0
	3180

Matière employée	0.3720
Eau à retrancher	0.0027

0.3693

Cendres à retrancher	0.0145
----------------------	--------

0.3548

d'où 0.3548 de matière pure ont produit 3180 calories, ou 8962 pour l'unité.

Les nombres précédents conduisent aux résultats ci-dessous :

	Houille de Bwlf.	Houille de M. Powel.
Eau	0.63	0.75
Carbone	87.48	88.36
Hydrogène	3.68	3.86
Cendres	3.32	3.72
Oxygène	4.89	3.31
	100.00	100.00

La houille pure renferme, d'après le calcul :

	Bwlf.	Powel.
Carbone	91.08	92.49
Hydrogène	3.83	4.04
Oxygène	5.09	3.47
	100.00	100.00

La partie volatile :

Carbone	50.44	40.69
Hydrogène	21.23	31.93
Oxygène	28.28	27.38
	100.00	100.00

Si la composition élémentaire de ces deux combustibles ne diffère pas beaucoup, on voit cependant qu'il n'en est pas de même de leur composition immédiate; il n'est donc pas surprenant qu'on trouve environ 180 calories de différence dans leur chaleur de combustion.

Quoi qu'il en soit, celle-ci est encore, comme dans toutes les houilles que nous avons étudiées jusqu'ici, bien supérieure à la chaleur de combustion théorique calculée d'après la loi de Dulong, et même à celle que donne le calcul fait sans tenir compte de l'oxygène.

Nous avons, en effet, pour la houille de Bwlf :

C. 91.08 × 8080 calories =	7359 calories.
H. 3.83 × 34000 » =	1282
Chaleur de combustion des éléments	8641
Moins 0.63 H × 34000	214
Chaleur de combustion, calculée d'après la loi de Dulong	8427 calories.

L'expérience ayant donné 8780, il y a 139 calories d'excédant sur la chaleur de combustion totale des éléments, et 383 sur celle calculée d'après la loi de Dulong, ou environ 4.5 %.

Pour la houille de M. Powel :

C. 92.49 × 8080 calories =	7474 calories.
H. 4.04 × 34000 » =	1373
Chaleur de combustion des éléments	8847
Moins 0.432 H × 34000	146
Chaleur de combustion, calculée d'après la loi de Dulong	8701 calories.

L'expérience ayant donné en moyenne 8949, il y a 102 calories d'excédant sur la chaleur de combustion des éléments, et 248 sur celle calculée d'après la loi de Dulong, ou environ 2.8 %.

A l'essai industriel, les résultats ont été analogues aux précédents. 1 partie de houille Bwlf calculée pure a réduit en vapeur 8.826 parties d'eau prise à 0°, et 1 partie de houille de M. Powel (pure) en a réduit en vapeur 9.076.

On voit donc que ces deux houilles, comme les précédentes que nous avons analysées et essayées, donnent une chaleur de combustion supérieure à la somme des chaleurs de combustion des éléments.

Nous pouvons aussi constater à nouveau que, généralement, une houille a d'autant plus de tendance à un pouvoir calorifique élevé, qu'elle renferme une plus grande proportion de carbone fixe.

Sur l'oxyde de fer des battitures et sur le chlorure cuivreux, formé par la combustion du cuivre dans le chlore, par M. MAUMENÉ.

Toutes les analyses de battitures, oxyde magnétique, etc., ont été faites sans une recherche précise d'origine. Ma théorie donne pour l'oxyde complet :

$$(M) \quad n = \frac{80 = \text{Fe}^2\text{O}^3}{36 = \text{FeO}} = \frac{20}{9}$$

d'où l'oxyde doit être :



M. Boussingault a calciné du fer dans une moufle; tant que le poids a augmenté (1).

Cette augmentation pour 1 gr. de fer a été de 0.350 à 0.360.

Ma théorie donne 0.354.

M. Boussingault compare son résultat à la formule Berthier $(\text{FeO})^4\text{Fe}^2\text{O}^3$, et dit que l'augmentation tient « à la production d'une certaine quantité de sesquioxyde. »

Pourquoi une certaine quantité, et pas toute la quantité qui correspond à 0.429 ?

M. Boussingault ne s'arrête pas à cela.

M. Deville (2) a fait agir la vapeur d'eau sur le fer, et trouve pour l'oxyde (après 30 jours et 30 nuits) une composition telle que :

1 gr. fer conserve 0.355 oxygène.

Pourquoi pas davantage ? M. Deville pas plus que M. Boussingault ne le demande à ma théorie, qui le lui aurait dit.

(1) *Annales* (4), t. XXII, p. 459.

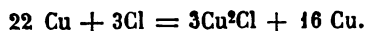
(2) *Comptes rendus*, t. LXXI, p. 32.

Il adopte la formule Fe^4O^5 , qui répond à 0.337; mais pourquoi Fe^4O^5 ?

Un deuxième exemple, non pas entre mille, mais ENTRE TOUS, est le suivant.

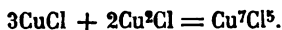
Quand on brûle du cuivre dans le chlore, l'action réelle est de contact :

$$(C) \quad n = \frac{36.7 = \text{volume du Cl.}}{3.64 = \text{volume du Cu}} = 7.33 = \frac{22}{3}$$



A mesure que le Cu^2Cl se produit, au milieu du Cl, il donne une couche extérieure de CuCl , et les deux chlorures agissent l'un sur l'autre jusqu'à la limite.

$$(M) \quad n = \frac{99.5 = \text{Cu}^2\text{Cl}}{67.5 = \text{CuCl}} = 1.47 \text{ soit } \frac{2}{3}$$



D'après cela, si l'on rapporte à 3Cu, on trouve 2.14 équiv. de Cl.

MM. Favre et Silbermann ont trouvé en moyenne (1) 2.13

Ils ont admis $\text{Cu}^3\text{Cl}^3 = \text{Cu}^2\text{Cl} + \text{CuCl}$, qui = 2.00 ??

**Sur les combinaisons du sucre avec la chaux,
par M. P. HORSIN-DÉON.**

PREMIÈRE PARTIE.

On sait depuis longtemps que lorsqu'on chauffe une combinaison de sucre et de chaux, en solution de densité convenable, cette solution se trouble, et le corps qui se précipite dans ces circonstances est du sucrate tribasique de chaux.

De plus, M. Péligot, dans son rapport présenté à l'Académie des sciences en 1851, fait remarquer que, dans un état convenable de concentration, la solution de sucre et de chaux se coagule comme l'albumine de l'œuf, mais que « le précipité calcaire disparaît à mesure que sa température s'abaisse, et le liquide redevient entièrement limpide » et transparent, avant même qu'il soit entièrement refroidi. »

Enfin, différents chimistes, et en dernier lieu MM. Boivin et Loiseau, ont cherché à donner dans leurs théories l'explication de tous ces phénomènes.

Conduit par mes études à reproduire ces expériences, j'ai observé

(1) *Annales* (3) t. xxxvii, p. 446.

quelques phénomènes nouveaux qui m'ont obligé à rechercher les différentes conditions dans lesquelles tous ces faits se reproduisent.

En chauffant à 100° des combinaisons limpides de sucre et de chaux, il se présente deux cas : ou le sucrate se trouble par précipitation de sucrate tribasique, ou bien il reste limpide.

Voici, sur ces deux faits, les points principaux que j'ai remarqués :

1° Lorsqu'un sucrate de chaux ne se trouble pas à 100°, on peut toujours, quelle que soit sa composition, y provoquer la précipitation du sucrate tribasique à cette température par une addition d'eau suffisante.

2° Lorsque, dans une solution de sucrate quelconque se troublant par la chaleur, on ajoute un excès de sucre suffisant, la température de 100° n'y provoque plus aucune espèce de précipitation ;

3° Plus on augmente la quantité de chaux dans un sucrate, plus ce composé a de tendance à se coaguler à 100° ; et moins il y a de chaux, plus il faut que la densité soit élevée pour que ce phénomène se produise.

4° Cette masse de sucrate se redissout par le refroidissement lorsque la densité de la solution est suffisamment faible.

5° Lorsque la densité est élevée, cette masse ne se redissout pas par le refroidissement, et reste prise ainsi indéfiniment. L'eau ne la détruit que fort lentement, et l'eau sucrée la dissout.

6° Tous les sucrales de chaux jouissent de la propriété de se troubler à 100° à une densité suffisamment élevée, de redevenir limpides à une densité moyenne de 10 ou 11° Baumé environ, et enfin de se troubler de nouveau à une densité plus faible. Cependant ces phénomènes ne se reproduisent plus lorsque les sucrales contiennent un grand excès de chaux, excès dont je n'ai pas encore déterminé la limite.

L'explication de tous ces faits découle simplement de la nature et des propriétés du sucrate tribasique de chaux. Selon moi, étant donnée une solution froide, limpide, contenant du sucre et de la chaux en proportions quelconques, la chaleur semble favoriser la combinaison de la chaux avec le moins de sucre possible. Il se formera donc du sucrate tribasique, de telle sorte que toute la chaux entre dans cette combinaison, le sucre en excès restant libre. Or on sait que le sucrate tribasique de chaux est soluble dans l'eau sucrée, plus à froid qu'à chaud, et d'autant plus qu'elle est plus dense ; l'eau sucrée très-étendue dissout très-mal le sucrate tribasique ; l'eau froide en dissout fort peu, et l'eau chaude encore moins.

Avec cela on peut se rendre un compte assez exact des phénomènes précédents, que je vais examiner l'un après l'autre.

1° Lorsque l'on chauffe un sucrate de chaux, si la chaleur provoque la formation du sucrate tribasique, pour qu'il puisse se précipiter il est nécessaire que le milieu dans lequel il se trouve ne le dissolve pas. Or, s'il se forme une trop grande abondance d'eau sucrée lorsque l'on donne naissance au sucrate tribasique, en sorte que la dissolution s'opère en ajoutant de l'eau, cette eau sucrée deviendra moins apte à dissoudre le sucrate tribasique, et celui-ci se précipitera, puisque l'eau sucrée étendue dissout mal le sucrate tribasique. Si donc la solution d'un sucrate de chaux ne se troublait pas à 100°, en étendant la liqueur suffisamment on arriverait *toujours* à provoquer la précipitation par la formation d'un milieu dans lequel le sucrate tribasique serait moins soluble.

2° Par contre, si l'on ajoute assez de sucre dans une solution de sucrate de chaux qui laisse déposer à 100° du sucrate tribasique, on arrivera à ne plus obtenir de précipitation. On conçoit que si alors on ajoute de l'eau, la précipitation reparaitra, disparaîtra de nouveau si l'on ajoute du sucre, reparaitra par addition d'eau, et ainsi de suite.

3° Lorsque la liqueur est suffisamment dense, et que l'excès de sucre n'est pas trop considérable, le sucrate tribasique qui se forme est tellement abondant que le liquide se prend entièrement en masse. C'est l'observation que beaucoup de chimistes ont pu faire et qui est mentionnée par M. Peligot dans son rapport à l'Académie. J'ai remarqué, du reste, que la densité nécessaire pour cette prise en masse était d'autant plus faible que le sucrate contenait un excès de chaux plus grand. Ainsi les sucrales de composition suivante :

171	sucres	29.6	chaux
171	—	35.0	—

se prennent en masse aux densités suivantes :

1.1502
1.0402

4° Dans tous les cas précédents, aussitôt que la liqueur se refroidit, elle redevient limpide comme auparavant.

Tous ces faits peuvent s'expliquer aussi bien, que l'on admette ou non la préexistence du sucrate tribasique dans les sucrales de chaux, comme le pensent MM. Boivin et Loiseau. Mais les faits suivants me paraissent inexplicables dans l'hypothèse de ces derniers chimistes.

5° Lorsque l'on chauffe à 100° un des sucrales précédents concentré de manière à avoir une densité élevée, 1,1609 par exemple pour le

sucrate contenant 171 de sucre pour 33 de chaux, la liqueur se prend en masse fort compacte. Par le refroidissement, la masse est légèrement moins dense, mais reste gélatineuse indéfiniment, quelque agitation qu'on lui communique pour vaincre l'inertie moléculaire qui empêcherait la redissolution à cause de la haute densité du liquide primitif. Lorsque l'on ajoute de l'eau, à la longue la masse se désagrège et finit par se dissoudre. L'eau sucrée la dissout de suite.

En supposant que le sucrate tribasique existât tout formé dans la liqueur primitive, comment expliquer qu'il ne se dissolve plus quand la liqueur se refroidit? Il faut que la composition de ce liquide ait changé. Il est donc probable que le sucrate tribasique n'existait pas, qu'il a pris naissance par l'action de la chaleur, et qu'il ne peut plus se dissoudre à cause des conditions nouvelles où se trouve le liquide. Il faut donc rechercher les éléments qui sont en présence.

Si l'on jette cette masse sur un filtre, qu'on la lave à l'eau tiède, et qu'on analyse la liqueur filtrée, on trouve, à peu de chose près, la composition du sucrate monobasique (171 sucre, 28 chaux).

Dans le sucrate employé, le sucre et la chaux sont dans le rapport de 4 équivalents de sucre pour 5 de chaux (ou, pour faciliter le raisonnement, de 24 de sucre et 30 de chaux). Mes expériences ont porté sur 58 gr. 202 de la solution du sucrate précédent fournissant 17,33 de résidu sec anhydre. Or, j'ai trouvé

Sur le filtre	6.00 gr. de sucrate tribasique.
Dans le liquide filtré	12.04 " monobasique.
Total	18.04

Lorsque l'on chauffe, toute la chaux, selon ce que j'avais au commencement, se transformerait en sucrate tribasique, ce qui donnerait

10 équivalents de sucre unis à 30 de chaux,
14 " " libre.

Lorsqu'on laisse refroidir, j'ai fait remarquer que la masse devenait moins dense, ce qui annonce un changement dans la composition du magma. Or, en filtrant, nous trouvons que le sucre libre s'est emparé en refroidissant d'un équivalent de chaux aux dépens d'une certaine quantité de sucrate tribasique. En sorte que finalement on ne retrouve dans le magma que du sucrate tribasique et du sucrate monobasique dans la proportion de

3 équivalents de sucrate tribasique,
21 " " monobasique.

Je devrais donc avoir théoriquement les nombres :

$$\begin{array}{r} 5.66 \text{ sucrate tribasique anhydre,} \\ 11.67 \text{ " monobasique.} \\ \hline \end{array}$$

17.33

Les nombres de l'expérience sont un peu forts, car le sucrate tribasique n'est jamais anhydre quand on le pèse, et au sucrate monobasique s'ajoute forcément une certaine quantité de sucrate tribasique dissous dans les lavages.

Donc : un sucrate à haut équivalent de chaux et de haute densité, chauffé à 100°, puis refroidi, se transforme en un mélange de sucrate tribasique qui reste solide dans la masse, et de sucrate monobasique, qui reste dissous dans la liqueur.

On ne peut sans doute pas, d'après cela, donner une théorie complète de la dissolution de la chaux dans le sucre; mais cette expérience écarte l'hypothèse de la préexistence du sucrate tribasique tout formé dans les solutions de sucrate de chaux, pour laisser le champ libre aux autres.

6° Lorsque l'on chauffe un sucrate de chaux, d'après ce que nous venons de voir, si la densité est élevée, le sucrate tribasique se précipite et se prend même en masse; si la densité est faible, la précipitation apparaît aussi. Donc la précipitation du sucrate tribasique se manifeste dans deux conditions extrêmes, soit par un excès de densité, soit par trop faible densité. Entre ces deux densités extrêmes, les sucra-tes de chaux restent limpides.

Ainsi le sucrate :

28 de chaux + 201,5 sucre

Louchit fortement à une densité de	1.153
Est limpide à	1.077
Louchit de nouveau à	1.065

De même le sucrate :

28 de chaux + 171 de sucre

Louchit vers	1.200
Devient limpide à	1.080
Louchit de nouveau vers	1.071

On voit donc que plus l'excès de chaux est grand, plus l'écart entre les densités extrêmes auxquelles le sucrate tribasique se précipite est petit. L'on conçoit une limite très-proche, que je n'ai pas encore déterminée, où les sucra-tes ne présenteront plus cette particularité de rester limpides à 100°. C'est à une densité voisine de 10 à 11° de l'aréomètre de Baumé que le phénomène a lieu pour tous les sucra-tes à excès de sucre.

DEUXIÈME PARTIE.

Dans tout ce qui précède, j'ai parlé en termes vagues de densités plus ou moins fortes ou faibles, auxquelles les différents sucrares de chaux doivent se troubler ou se prendre en masse. Il serait utile de déterminer les limites supérieures et inférieures des densités auxquelles un sucrate commence à se troubler, puis celles auxquelles les mêmes sucrares se prennent en masse, et enfin les conditions nécessaires pour qu'ils restent pris en masse. En faisant des tableaux comparatifs de ces différentes densités et des compositions correspondantes des liquides, on pourra établir la solubilité du sucrate tribasique de chaux à 100° dans l'eau sucrée, aux différentes densités, et peut-être résoudre le problème de la dissolution de la chaux dans le sucre.

La série des liquides calcosucrés commençant à se troubler à 100° peut s'établir ainsi :

Etant donné un sucrate de chaux défini, en dissolution, ajouter successivement des quantités égales d'une solution sucrée de composition donnée, et voir, après chaque addition, la quantité d'eau nécessaire à ajouter pour produire la précipitation à 100° du sucrate tribasique.

Je suis parti du sucrate à 1 équivalent de chaux pour 1 équivalent de sucre préparé avec des liqueurs titrées de sucre et de sucrate de chaux. C'est le moyen le plus sûr de l'obtenir, attendu que l'alcool versé dans un sucrate à excès de sucre ou de chaux produit toujours l'entraînement de quantités de sucre ou de chaux abondantes et difficiles à séparer, dans la précipitation du sucrate monobasique.

En opérant ainsi, j'ai obtenu le tableau suivant.

Pour 28 de chaux :

Sucre.	Densité à laquelle le liquide commence à se troubler à 100°.
171	1.071
201.5	1.065
232	1.060
262.5	1.055
293	1.050
323.5	1.0474
354	1.0460
384.5	1.0454

Ce tableau montre qu'à mesure que l'excès de sucre devient plus grand, la densité du liquide au sein duquel le sucrate tribasique se précipite devient plus faible, mais que la différence des densités n'est pas proportionnelle aux excès de sucre.

De plus, cette série part du sucrate monobasique. Mais elle peut se continuer en sens inverse, c'est-à-dire pour les sucrares à excès de chaux. Ainsi on observe que le sucrate

171 sucre + 28.18 chaux

ne louchit pas vers une densité de 1.148. Mais en étudiant des sucrates dont la densité et l'excès de chaux augmentent de plus en plus, on parviendrait aux sucrates se prenant en masse à 100°, par conséquent à un point tel que les limites supérieures et inférieures coïncideront.

Il est donc probable que les conditions nécessaires pour la prise en masse des sucrates à 100° découleront de celles observées dans les séries des nombres précédents, et que tous ces faits se confondront finalement dans une seule et même loi de solubilité à 100° du sucrate tribasique de chaux dans l'eau sucrée.

Ces expériences, fort délicates, demandent beaucoup de temps. Je publie ces faits importants, me réservant de faire connaître plus tard les conclusions de mon travail.

**Sur la transformation des matières albuminoïdes en urée,
par M. E. RITTER.**

Le *Bulletin de la Société chimique* de janvier 1871 renferme une note de M. O. Loew, qui annonce qu'il n'a pas réussi à transformer les matières albuminoïdes en urée d'après le nouveau procédé de M. Béchamp. C'est contre cette assertion que je viens protester ici d'une manière formelle.

Au mois de juillet 1870, j'ai répété les expériences de M. Béchamp avec de l'albumine, du sérum purifié, de la fibrine et du gluten; j'ai fait sept expériences et sept fois j'ai réussi; j'ai même obtenu avec le gluten des cristaux d'urée de plus de 1 centimètre de long, que M. Caillot, professeur à la Faculté de Strasbourg, a fait voir au cours aux élèves en médecine. Les rendements obtenus sont toujours très-faibles, comme le font voir les chiffres suivants :

grammes.		grammes.
30 d'albumine humide	ont fourni	0.09 d'urée.
30 de fibrine	»	0.07 »
30 de gluten	»	0.29; 0.31; 0.21

Avec le gluten, j'ai obtenu un corps précipitable par l'azotate mercurique, soluble dans l'alcool chaud, et se déposant par le refroidissement sous forme de paillettes nacrées; la guerre m'a empêché de continuer son étude, je la reprends aujourd'hui au laboratoire de M. Schützenberger.

Après la lecture de l'article de M. Loew, j'ai répété l'expérience de M. Béchamp avec du gluten, et je viens soumettre à la Société les cristaux d'urée, d'azotate et d'oxalate d'urée que j'ai obtenus dans deux opérations qui ont réussi. Une dernière expérience a échoué; c'est elle qui

m'a mis sur la voie de l'explication de la non-réussite du chimiste allemand. Il arrive un moment où la transformation lente s'active; si on remue à ce moment, on sent que le vase s'échauffe; il faut dans ce cas cesser de chauffer et même ajouter un peu d'eau froide, sinon il se produit un dégagement très-abondant d'acide carbonique et d'ammoniacque, qui font déborder le liquide. Lorsque ce cas arrive, on n'obtient aucun corps cristallisable; si au contraire la réaction se modère, on peut être sûr de la réussite, et au bout d'une demi-heure on peut continuer sans crainte à chauffer au bain-marie. En répétant l'expérience avec du gluten, j'ai pu la faire échouer à volonté, en ne prenant pas les précautions indiquées; j'ajouterai encore qu'un excès de matière albuminoïde m'a semblé être favorable à la réussite de l'opération.

**Sur le dosage de très-petites quantités de cuivre,
et la présence de ce métal dans les cacaos et chocolats,
par M. E. DUCLAUX.**

Lorsqu'on a à doser de très-petites quantités de cuivre, le meilleur procédé à employer consiste à isoler ce métal dans une liqueur acide par l'hydrogène sulfuré, et à le précipiter ensuite à l'état métallique dans une capsule de platine par l'action du zinc. On obtient ainsi une couche adhérente, facile à laver et à peser sans pertes.

Toutefois, si on fait à la file une série d'opérations de ce genre, la capsule de platine ne présente bientôt plus la constance de poids qu'on est habitué à lui trouver. En général, son poids diminue, presque toujours lentement, quelquefois très-vite. Il augmente un peu pendant la précipitation du cuivre, revient à sa valeur primitive si on porte la capsule au rouge et si on la pèse aussitôt, mais augmente de nouveau légèrement au bout de quelque temps de séjour dans la balance.

Pour savoir d'où provenaient ces irrégularités singulières, j'ai relié ma capsule par un fil de platine à une tige de zinc pur, et j'ai plongé le tout dans de l'acide chlorhydrique pur étendu. Un dégagement abondant d'hydrogène se produit dans ces conditions sur le platine, et lorsqu'il est terminé on constate que la capsule a un peu augmenté de poids. Cette augmentation ne disparaît ni par un lavage à l'alcool, recommandé dans les traités d'analyse, ni par le séjour dans une étuve chauffée à 100°. Il faut chauffer au rouge vif et peser immédiatement pour ramener la capsule à son poids primitif. Puis, au bout de quel-

ques instants une augmentation nouvelle se produit. La variation totale pour une capsule pesant 15 grammes peut dépasser 3 milligrammes, et quand les quantités de cuivre à peser sont du même ordre de grandeur, on est exposé à des erreurs grossières.

Quand la capsule est dans les conditions dont je viens de parler, le chauffage au rouge fait apparaître quelquefois sur sa surface ces taches grises bien connues de tous les chimistes, mais beaucoup plus volumineuses, et quelquefois assez friables pour tacher les doigts à la façon du noir de fumée et céder à la moindre friction. J'ai pu, dans un cas, détacher ainsi de celle de mes capsules pour laquelle les phénomènes que je décris étaient les plus marqués, un poids de 30 milligrammes d'une substance gris noirâtre que j'ai reconnu être du platine spongieux. Il est clair, d'après cela, qu'il se forme entre le métal de la capsule et l'hydrogène, pendant le dégagement de ce gaz, une combinaison analogue à celles qui ont été signalées et si bien étudiées par Graham, combinaison qui augmente le poids du métal et qui, détruite par la chaleur, laisse le platine à l'état de mousse. Celle-ci est visible lorsque c'est la couche superficielle de la capsule qui a été ainsi transformée, mais elle est toujours apte à condenser les gaz ou l'humidité. Chaque opération en produit plus ou moins, suivant des conditions que je n'ai pas encore réussi à démêler; mais en tout cas il y a là une cause d'erreur que l'on évite par le procédé suivant :

Après précipitation du cuivre et lavage à l'alcool, on met la capsule dans une étuve à 100°, où on la laisse se ressuyer. On la porte ensuite dans la cage de la balance, et on la pèse une heure après. On dissout alors le cuivre dans une goutte d'acide nitrique étendu, et on recommence les mêmes opérations avec la capsule propre. La différence des deux pesées donne, aussi exactement que possible, le poids du cuivre.

Je me suis servi de ce procédé pour le dosage du cuivre dans les chocolats où ce métal existe toujours, mais en proportions très-faibles. Pour éviter toutes causes d'erreurs, l'incinération de la matière était faite dans une capsule d'argent, chauffée sur un fourneau dans la construction duquel n'entrait pas le cuivre. Après avoir brûlé jusqu'à 200 grammes de substance, on pesait les cendres; où je n'ai recherché que le cuivre.

Voici le tableau qui représente les résultats trouvés. Il indique pour chaque matière la proportion totale de cendres trouvées, et celle des cendres insolubles dans l'acide chlorhydrique, qui sont presque toujours de la silice ou de l'argile ferrugineuse. Dans un cas, ce résidu s'est montré formé de petits cristaux très-nets d'un silicate d'alumine.

Je fais observer que pour le dosage du cuivre, il faut que les cendres que l'on traite ne renferment pas trace de charbon, qui retiendrait avec obstination le sel de cuivre.

	PRIX DU 1/2 KIL.	CENDRES totales.	CENDRES INSOL. DANS HCl.	CUIVRE.
	fr. c.	pour 1.000	pour 1.000	pour 1.000
Cacao Maragnan.....		32.0	0	0.040
» »		30.2	9	0.025
» Caraque.....		31.4	0.5	0.009
» Guayaquil.....		29.0	0	0.024
» des Iles.....		28.0	0	0.021
Pellicules Maragnan.....		73.2	10.3	0.225
» Caraque.....		166.0	86.6	0.200
Pellicules		95.2	25.9	0.250
Pellicules		104.4	32.0	0.035
Chocolat A	2 »	18.7	3.1	0.030
» B.....	2 »	13.5	1.0	0.007
» C.....	1 60	14.0	0.8	0.005
» D.....	1 60	29.0	8.2	0.020
» E.....	1 60	22.0	2.6	0.010
» F.....	1 30	24.0	2.8	0.018
» G.....	1 25	28.0	21.0	0.120
» H.....	1 25	61.9	23.2	0.125
» I.....	1 25	18.0	4.3	0.005
» J.....	1 20	52.0	30.0	0.020

Les amandes des cacaos que j'ai étudiées, et que j'avais décortiquées à la main avec beaucoup de soin, renferment donc du cuivre. Les pellicules de l'amande en renferment aussi, en quantité plus considérable. Le métal y est engagé dans une combinaison insoluble dans l'eau, mais il y en a trop peu pour qu'on puisse savoir si c'est un élément normal du cacao, ou s'il provient de l'opération du terrage à laquelle on soumet ce produit. Je dois dire pourtant que le caraque que j'ai étudié était très-sain d'écorce, que je l'ai décortiqué à la main, et qu'il n'en a pas moins présenté du cuivre. Ce fait est favorable à l'idée que le cuivre est un élément normal du cacao.

Quoi qu'il en soit, ce cuivre est plus abondant dans certaines fabrications que dans d'autres. Ainsi les chocolats D, G, H, J, les plus riches sous ce rapport, provenaient du même fabricant. Il faut

noter qu'ils présentent en même temps la plus forte proportion de cendres insolubles dans l'acide chlorhydrique étendu. Au contraire, les chocolats B et C, fabriqués dans des conditions que je sais être excellentes, contiennent très-peu de cuivre et de cendres insolubles dans les acides.

Le dosage du cuivre peut donc entrer comme élément d'appréciation dans la question de savoir si on a fait entrer dans la fabrication du chocolat une plus ou moins grande quantité des pellicules de l'amande du cacao, qui doivent y apporter un excès de cuivre, une forte proportion de celluloses et de cendres insolubles dans l'acide chlorhydrique étendu. Toutes ces conditions, lorsqu'on les trouve réunies, peuvent conduire à une conviction sérieuse, et pour montrer jusqu'où certains fabricants vont actuellement dans cette voie, je mettrai en regard l'une de l'autre les analyses complètes du chocolat H et d'un autre chocolat H', bien fabriqué.

	Beurre.	Glucose	Sucre.	Fécule.	Cellu- lose.	Cendres totales.	Cendres ins. dans HCl.	Eau.	Extrac- tif.
H	21.2	1.5	34.2	6.4	15.6	6.2	2 3	3.4	11.4
H'	27.6	0	49.8	1.7	7.0	2.0	0	1.8	10.1

On avait donc ajouté au chocolat H de la fécule et des pellicules de cacao, puis de l'huile, en guise de matière grasse. Je me suis en effet assuré que celle qu'on extrait du chocolat H est un mélange d'huile et de beurre de cacao.

Sur la présence du sucre de lait dans un suc végétal,
par **M. BOUCHARDAT** (1).

On n'a pas encore établi d'une façon certaine la présence du sucre de lait dans une substance d'origine végétale. Ce corps avait bien été signalé dans certaines graines oléagineuses, mais sans preuves suffisantes; en sorte que, jusqu'à ce jour, il semblait particulier à la sécrétion lactée des mammifères. Ce travail a pour objet de montrer que le sucre de lait se rencontre également dans certains produits d'origine végétale.

J'ai pris un échantillon d'une matière sucrée provenant du droguier de *Mérat*, et portant cette indication : « Sucre obtenu du suc de *S. potillier*, Martinique, 1837; » il présentait un aspect cristallin. Cet

(1) Ce travail a été fait au laboratoire de M. Berthelot, au Collège de France.

substance a été épuisée par de l'alcool bouillant à 90 degrés centésimaux. Il est resté une partie cristalline indissoute; l'alcool a déposé, par le refroidissement, une certaine quantité de cristaux ayant le même aspect que les premiers, auxquels ils ont été réunis. Deux cristallisations nouvelles dans l'eau les ont complètement purifiés.

La matière ainsi obtenue est dure, elle croque sous la dent, sa saveur est légèrement sucrée; elle fond à 204°, en dégagant des gaz, si l'on maintient la température quelque temps; le point de fusion du sucre de lait est de 203°, d'après Lieben. La solubilité de cette matière est d'environ 14 pour 100 à la température ordinaire. Sa solution dévie fortement la lumière polarisée vers la droite; examinée au saccharimètre de Soleil, elle a exigé, pour ramener l'égalité des teintes, le même déplacement de la graduation qu'une solution de sucre de lait pur faite dans les mêmes conditions.

Traitée par la potasse à chaud, la solution de la matière brunit fortement. Elle réduit également à chaud la liqueur cupropotassique; elle précipite par le sous-acétate de plomb ammoniacal; elle ne subit pas la fermentation alcoolique dans les conditions habituelles, au contact de la levure de bière. Enfin, la matière, traitée par cinq fois son volume d'acide nitrique étendu, a laissé déposer une certaine quantité d'acide mucique. Tous ces caractères réunis démontrent l'identité de cette matière avec le sucre de lait.

Les eaux mères primitives ont été mises à évaporer et à cristalliser ensuite avec addition d'alcool à 80 degrés et éthéré; elles ont abandonné, au bout de quelque temps, des cristaux très-nets et présentant toutes les propriétés physiques et chimiques du sucre de canne.

J'ai cherché à déterminer la proportion relative des deux sucres dans la matière que j'ai employée; je n'ai pu avoir recours à l'emploi du saccharimètre, la matière contenant une certaine quantité de sucre interverti; j'ai eu recours alors à l'emploi de la méthode de fermentation, d'un côté en pesant l'acide carbonique formé, d'autre côté en mesurant ce même acide carbonique.

La première méthode m'a donné environ 51 pour 100 de sucre fermentescible, la seconde 55 pour 100, chiffre qui me paraît plus rapproché de la réalité. Le sucre examiné, provenant du suc de Sapotillier (*Achras sapota*), est donc composé de :

Sucres fermentescibles, sucre de canne	55
Sucre de lait	45

M. le professeur Baillon ayant bien voulu me remettre un fruit mûr de Sapotillier récolté au Caire, j'ai cherché à y caractériser le sucre de lait; pour cela j'ai traité le suc extrait par l'acétate de plomb. Après l'avoir filtré, j'ai précipité les matières sucrées par l'acétate de plomb ammoniacal. Le précipité lavé a été décomposé par l'hydrogène sulfuré; la liqueur, filtrée et évaporée en consistance sirupeuse, était constituée en majeure partie par une matière incristallisable après purification par solution dans l'alcool. Cette matière, traitée par l'acide nitrique étendu, n'a pas tardé à donner des cristaux d'acide mucique.

Tout me porte à croire que le sucre que j'ai analysé provenait du suc laiteux de la plante plutôt que des fruits.

De la transformation des glucoses en alcools monatomiques et hexatomiques, par M. G. BOUCHARDAT (1).

Dans une précédente communication, j'ai montré qu'il se formait de la dulcite par l'action de l'amalgame de sodium sur une solution de sucre de lait modifié par les acides. En analysant plus attentivement le phénomène, j'ai reconnu qu'il est plus complexe, et qu'indépendamment des alcools hexatomiques, il se forme, sous l'influence de l'hydrogène naissant, une certaine quantité d'alcools monatomiques, parmi lesquels j'ai pu caractériser l'alcool ordinaire $C^4H^8O^2$, l'alcool isopropylique $C^6H^{10}O^2$, et enfin un alcool hexylique $C^{12}H^{24}O^2$, identique avec celui dont MM. Erlenmeyer et Wanklyn ont préparé l'éther iodhydrique en distillant la mannite ou la dulcite avec l'acide iodhydrique. Mes expériences ont porté sur la glucose, le sucre de lait, et le sucre de lait modifié par l'action des acides.

Glucose. — Une solution moyennement concentrée de glucose faite à 100° et maintenue quelque temps à cette température, contenant 500 grammes de ce corps dans cinq ou six litres d'eau, a été mise en contact avec de l'amalgame de sodium contenant environ 3 pour 100 de sodium, dans de grands flacons munis d'un tube de dégagement se rendant dans des vases remplis d'eau, pour dissoudre et condenser les produits volatils qui pourraient être entraînés par le dégagement d'hydrogène. On a soin de retirer le mercure régénéré avant d'ajouter une nouvelle quantité d'amalgame. La réaction s'établit immédiatement. Cependant il semble que l'hydrogène est plus complètement absorbé quand il y a déjà dans la liqueur une certaine

(1) Ce travail a été fait au laboratoire de M. Berthelot, au Collège de France.

quantité d'alcali formé. La température s'élève sensiblement; dans un cas où l'on n'a pas refroidi le mélange, le thermomètre a marqué 60°. On est averti de la fin de la réaction quand le liquide, qui s'était d'abord coloré en brun, commence à se décolorer et prend une teinte ambrée.

A ce moment, on l'introduit dans l'appareil distillatoire et on le sature aussi exactement que possible par de l'acide sulfurique pur et étendu d'eau. On chauffe et l'on recueille le liquide aqueux chargé de composés volatils jusqu'à ce que le volume distillé soit environ le cinquième ou le sixième du volume primitif. On distille ce produit deux fois encore de la même façon, en ne recueillant chaque fois que le dixième environ du liquide placé dans la cornue. Après la dernière opération, on voit surnager au-dessus du liquide une couche huileuse, que l'on sépare de l'eau en ajoutant à celle-ci un excès de carbonate de potasse cristallisé. On obtient ainsi un liquide neutre ayant une odeur qui rappelle celle qui se développe dans le cours de certaines fermentations dites *anormales*.

Le produit volatil est desséché, distillé sur de la baryte anhydre, puis redistillé au thermomètre. On le sépare ainsi en trois produits principaux, l'un bouillant de 76 à 81°, le second de 83 à 88°, le troisième de 138 à 145°; le composé le plus volatil a été chauffé avec deux fois son volume d'acide sulfurique concentré. Les gaz qui se dégagent d'abord ont été recueillis sur la cuve à mercure; après avoir été débarrassés de l'acide sulfureux et du gaz carbonique, ils sont composés d'un cinquième d'éthylène et de quatre cinquièmes de propylène. Le même produit, traité par une solution d'acide chromique, a développé immédiatement l'odeur caractéristique de l'aldéhyde. C'est donc un mélange d'alcool ordinaire et d'alcool isopropylique. Pour les séparer, on l'a réuni au produit bouillant de 83 à 88 degrés et aux parties intermédiaires. On a traité le tout par l'acide iodhydrique concentré. L'éther iodhydrique brut ainsi obtenu a été distillé au thermomètre; il se sépare en deux produits principaux, l'un passant de 76 à 75°, l'autre de 88 à 93°. L'iodure, le plus volatil, a donné à l'analyse, pour poids de l'iode combiné, 81,23; la formule de l'iodure d'éthyle correspond à 82,05 d'iode.

L'éther iodhydrique, passant de 88 à 91°, a fourni 74,72 pour 100 d'iode, nombre qui correspond exactement à la formule de l'iodure d'isopropyle, dont il a exactement la composition.

Comme nouvelle preuve de l'existence de l'alcool isopropylique, je citerai le caractère suivant. Le produit passant de 83 à 88 degrés,

étant mêlé avec une solution concentrée de chlorure de calcium, se sépare de cette solution en formant deux couches distinctes, quand on chauffe le mélange. Les deux couches disparaissent de nouveau par le refroidissement, pour former de nouveau un liquide homogène, ce qui est une propriété caractéristique de l'alcool isopropylique.

Quant au produit le moins volatil, il est constitué par un hydrate de l'alcool hexylique, dont Erlenmeyer et Wanklyn ont obtenu pour la première fois l'éther iodhydrique par l'action de l'acide iodhydrique sur la mannite. Ce composé, traité par l'acide iodhydrique, fournit un iodure identique avec le précédent, et dont le point d'ébullition est situé entre 165 et 170°. Sa composition correspond à la formule $C^{12}H^{13}$; traité par une solution étendue de potasse à 120°, il se transforme en partie en un liquide très-volatil, insoluble dans l'eau et plus léger que ce corps, brûlant avec une flamme fuligineuse, se rapprochant par son odeur de l'amylène; c'est un hexylène.

Le résidu de la préparation, resté dans la cornue, donne, après séparation du sulfate de soude, une grande quantité de mannite, ainsi qu'il est facile de s'en assurer par l'analyse et les propriétés de ce corps.

Sucre de lait (lactine). — Une solution concentrée de sucre de lait a été traitée de la même manière que le glucose. Les produits volatils obtenus se sont trouvés identiques aux précédents; la quantité obtenue est sensiblement la même pour un même poids de sucre.

J'ai constaté la présence de l'alcool ordinaire par la formation de l'éthylène et celle de l'aldéhyde, ainsi que par les points d'ébullition des produits.

L'alcool isopropylique hydraté ainsi obtenu, et bouillant de 83 à 87°, a la même composition que l'alcool isopropylique hydraté et distillé sur la baryte, correspondant à la formule $C^6H^8O^2 + 1/2 HO$. Mélangé avec une solution de chlorure de calcium, il forme avec elle deux couches distinctes lorsqu'on élève la température; l'éther iodhydrique préparé avec ce composé, et bouillant de 89 à 93°, a été analysé et a donné les nombres suivants :

			Théorie.
C	21,13	»	21,17
H	4,40	»	4,11
I	»	74,93	74,71

Le produit le moins volatil, passant de 140 à 150°, est constitué par de l'alcool hexylique hydraté fournissant, par l'acide iodhydrique, un éther bouillant de 165 à 170° et qui a été analysé. Cet alcool

hexylique possède une odeur aromatique qui n'est pas désagréable et qui s'éloigne complètement de l'odeur de l'alcool amylique.

Le résidu de la distillation, après séparation du sulfate de soude, laisse déposer des cristaux de dulcité identique avec le produit naturel; j'ai mesuré les angles des cristaux, qui dérivent d'un prisme clinorhombique de 112 degrés et qui se confondent avec ceux de la dulcité naturelle $C^{12}H^{14}O^{12}$.

Sucre de lait modifié par les acides. — Dans une précédente note, j'ai annoncé la reproduction de la dulcité par l'hydrogénation de ce produit. Les eaux mères de la dulcité ont été traitées par le sous-acétate de plomb. La liqueur, séparée du précipité, a été traitée par le sous-acétate de plomb ammoniacal, qui a précipité toutes les matières sucrées. Ce précipité, lavé, a été décomposé au sein de l'eau par l'hydrogène sulfuré; la liqueur, filtrée de nouveau et évaporée, a laissé déposer des cristaux composés d'un mélange de dulcité et d'un autre corps que l'on a pu isoler en profitant de sa plus grande solubilité dans l'eau. Ce corps, après cristallisation dans l'alcool, a tous les caractères de la mannite pure; il fond à 166° et se sublime sans décomposition sur une lame de platine chauffée; sa solubilité est de 14 à 16 pour 100 environ à 18°; la saveur en est fortement sucrée; sa solution n'a pas d'action sensible sur la lumière polarisée.

De ce fait il résulte que le sucre de lait est un composé analogue au sucre de canne et pouvant se dédoubler en deux glucoses, dont l'un fournirait par hydrogénation de la dulcité, et par oxydation de l'acide mucique; le second fournissant par hydrogénation de la mannite :



Enfin, les composés alcooliques fournis par cette méthode sont les mêmes pour ces différentes matières sucrées, et consistent en alcool ordinaire, alcool isopropylique et alcool hexylique.

Je n'ai dans aucun cas pu constater la formation de la glycérine.

Il résulte également des faits qui précèdent que la dulcité, la mannite et les glucoses dont ils dérivent, sont constitués par un double groupe isopropylique. Déjà l'on avait remarqué (1) que ces substances, mannite et dulcité, étaient capables de donner avec les acides monobasiques trois séries d'éthers neutres, résultant de la combinaison d'une

(1) M. Berthelot, *Comptes rendus*, t. XLI, p. 452, 1855, et *Chimie fondée sur la synthèse*, t. II, p. 167 et suivantes.

molécule d'alcool monoatomique avec deux, quatre ou six molécules d'acide monobasique et élimination d'un nombre égal de molécules d'eau, faits qui s'expliquent aisément si l'on admet le doublement d'un groupe isopropylique $2(C^6H^6O^6) + H^2$, les combinaisons avec les acides se formant simultanément sur les deux molécules composantes. Cette constitution permet également de rendre compte de la facile transformation de ces différentes matières en alcool éthylique et acide carbonique, le groupe isopropylique $C^6H^6O^6$ se dédoublant isolément, ainsi que de la transformation de ces mêmes matières en acide lactique.

Rectification à la notice sur la bryonine,
par **MM. L.-L. DE KONINCK et Paul MARQUART.**

La Société chimique de Paris nous a fait l'honneur de reproduire en extrait une note que nous avons publiée l'année dernière, sur une substance à laquelle, la croyant nouvelle, nous avons donné le nom de *Bryonine*. La matière, sujet de notre travail, nous avait été remise, très-impure encore, avec l'assurance formelle qu'elle avait été extraite des racines de Bryone et obtenue comme produit accessoire dans la préparation de la Bryonine. Nous avons été victimes d'une erreur, ainsi que nous l'avons appris depuis. En effet, peu de temps après la publication de notre travail et après avoir en vain cherché à extraire notre composé d'une assez grande quantité de racines de Bryone que nous avions réuni à cette fin, nous nous sommes aperçus de son identité avec la nitronaphtaline. Or ce dernier produit est d'une origine tellement artificielle que l'idée ne nous était pas venue de lui comparer ce que nous croyions être un produit immédiat d'une plante.

Des raisons personnelles, étrangères à la science, nous ont empêchés de relever immédiatement notre méprise, et nous nous disposions à le faire dans un nouveau travail dont nous avons déjà en grande partie réuni les éléments, lorsque la publication par M. A.-G. Naguet d'observations peu bienveillantes sur notre mémoire (1) nous a forcés à devancer l'époque que nous nous étions fixée.

La note de M. Naguet, imprimée sous forme de circulaire, mais

(1) *Observations présentées à la Société chimique de Paris* (*) sur le mémoire publié par MM. L. de Koninck et P. Marquart sur la bryonine, substance assés nouvelle extraite des racines de bryonia dioica; par A.-G. Naguet. — Spa, le 20 octobre 1871.

(*) Aucune observation de ce genre n'a été présentée à la Société chimique de Paris, dont un anonyme a usurpé le nom dans le but évident de donner plus de force à une manœuvre déloyale. C'est pourquoi nous avons cru devoir insérer *in extenso* la rectification de MM. L. de Koninck et P. Marquart. E. W.

sans nom d'imprimeur, a été soigneusement distribuée sous bande, voire même sous enveloppe, à la plupart des personnes influentes de l'Université de Liège à laquelle l'un de nous est attaché; mais on n'a pas jugé convenable d'en adresser le moindre exemplaire à nous, qui étions cependant les principaux intéressés. Grâce à la délicatesse de ce procédé, nous avons été quelque temps avant de connaître l'existence de cette note et de pouvoir y répondre.

Afin de constater l'identité de la nitronaphtaline et de la bryonicine, nous ne nous sommes pas contentés de rapprocher les caractères de cette dernière de ceux indiqués pour la nitronaphtaline par Gerhardt, dans son excellent *Traité de chimie organique*; nous avons voulu préparer nous-mêmes ce composé et, après l'avoir convenablement purifié, nous nous sommes livrés à des essais comparatifs. Nous avons pu constater ainsi que le point de fusion coïncide exactement avec celui que nous avons donné dans notre premier travail, lorsque la nitronaphtaline est pure, et que les indications que M. Naguet a extraites à ce sujet des travaux de Laurent et de Gerhardt ne rapportent qu'à une substance souillée encore d'une faible proportion d'impuretés; de plus, la nitronaphtaline traitée par le perchlorure de phosphore donne lieu à la formation d'un produit liquide dont nous avons déjà constaté la production. Nous reviendrons sous peu sur cette intéressante réaction.

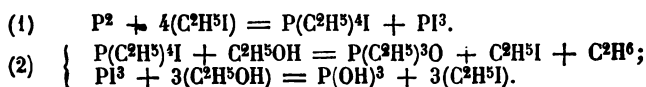
S'il est incontestable que le parallèle établi par M. Naguet entre les propriétés de la nitronaphtaline et celles de la bryonicine démontre que nous avons été induits en erreur en croyant à l'existence d'un nouveau produit immédiat dans la bryone, il n'est pas moins vrai qu'il démontre tout aussi clairement que les caractères et les formules indiqués par nous pour la nitronaphtaline et ses dérivés, alors que nous croyions avoir affaire à des substances d'une nature toute différente, sont parfaitement exacts; aussi n'avons-nous, sous ce rapport, ni un mot, ni un chiffre à changer à ce que nous avons écrit. Il nous paraît donc que la critique de M. Naguet n'aurait rien perdu à être plus courtoise et surtout exempte de termes qui côtoient la malveillance et qui tendent à faire planer sur nous un soupçon de mauvaise foi que nous ne pouvons accepter et contre lequel nous protestons de toutes nos forces.

Sur la préparation et les propriétés de l'oxyde de triéthylphosphine,
par MM. J.-M. CRAFTS et R.-D. SILVA.

Dans le but d'étudier l'action de différents corps, notamment celle du chlore et du brome, sur l'oxyde de triéthylphosphine, nous avons

été conduits à essayer une méthode de préparation proposée par M. Carius (1), pour obtenir cet oxyde rapidement et en petite quantité, de préférence à celle qui consiste à oxyder la triéthylphosphine, recommandée primitivement par M. Hofmann. Une étude approfondie de la méthode de M. Carius a mis en évidence des faits intéressants qui ne sont pas mentionnés par l'auteur; de plus, cette méthode de préparation, fondée sur une des réactions les plus nettes, est très-commode, surtout en ce que le rendement, qui est plus grand que celui auquel on pouvait s'attendre d'après les vues théoriques de M. Carius, suggère des idées nouvelles touchant l'action du phosphore sur l'iodure d'éthyle.

M. Carius prépare l'oxyde de triéthylphosphine par l'action réciproque de l'iodure d'éthyle et du phosphore, chauffés à 160°, en tubes scellés, et subséquemment par celle de l'alcool sur le produit de cette réaction. Il suppose que les réactions ont lieu d'après les équations suivantes :



La seconde phase de la préparation consiste simplement à chauffer de nouveau en tubes scellés et à 160° le produit obtenu dans la première phase $[\text{P}(\text{C}^2\text{H}^5)^4\text{I} + \text{PI}^3]$, avec de l'alcool anhydre. Le dégagement d'hydrure d'éthyle exige que l'on se serve de tubes résistants et que l'on opère sur des quantités relativement petites de matière.

Quoique les réactions que l'on a représentées plus haut soient celles que l'on pourrait tout d'abord considérer comme probables, elles ne représentent pas la réalité des choses, ni quant à la nature, ni quant aux quantités des produits. Le produit que l'on obtient dans la première phase de l'opération est à peu près insoluble dans l'eau et n'en est guère décomposé, même à 100°; tandis que l'iodure de tétréthylphosphonium est soluble dans l'eau, et on sait, d'autre part, avec quelle rapidité cet agent décompose l'iodure de phosphore.

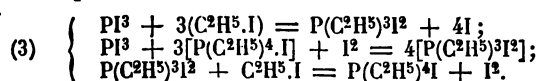
D'ailleurs, nous parvenons à convertir en oxyde de triéthylphosphine, non pas la moitié seulement, mais la presque totalité du phosphore employé.

Nous donnerons ailleurs plus en détail nos expériences sur le corps cristallin qui est le produit immédiat de l'action du phosphore sur l'iodure d'éthyle; il suffit de dire ici que ce corps cristallin est très-

(1) *Annalen der Chemie*, t. cxxxvii, p. 117.

fortement coloré par de l'iode, et qu'il doit son insolubilité dans l'eau et ses autres propriétés à de l'iode mis en liberté pendant la première phase de l'opération, ou qui plutôt se combine alors avec les corps $P(C^2H^5)^3I^2$ et $P(C^2H^5)^4I$, si bien que même à la température de 180° le phosphore n'y réagit qu'avec une extrême difficulté.

Quand le phosphore et l'iodure d'éthyle sont pris dans les proportions indiquées par M. Carius, il y a toujours une portion de ce corps qui échappe à la réaction dans la première phase de l'opération, et c'est ce phosphore non attaqué qui agit sur l'iode dans la seconde phase pour produire l'iodure d'éthyle, en même temps qu'il se forme une solution incolore d'oxyde de triéthylphosphine. Nous croyons que la première réaction, au lieu de s'arrêter aux résultats indiqués dans le second membre de l'équation (1), va plus loin, et que la totalité du phosphore peut être convertie en des corps capables de fournir de l'oxyde de triéthylphosphine par des réactions comme celles que représentent les équations :



On peut, sans doute, essayer par des expériences directes si la réalisation de réactions de cette nature est possible; mais, comme nous avons été à même de déterminer par nos résultats quantitatifs le point important qui nous intéressait, à savoir la quantité de phosphore qui pouvait être convertie en oxyde de triéthylphosphine, nous n'avons fait aucun essai dans la voie que nous venons d'indiquer.

La méthode la plus convenable de préparation de l'oxyde consiste à chauffer 2 atomes de phosphore ordinaire avec environ 5 molécules d'iodure d'éthyle (1 p. de P et 13 p. de $C^2H^5.I$), en tubes scellés, pendant 24 heures, à la température de $175-180^\circ$. Si les corps réagissants sont secs, il ne se forme point de gaz à cette température, mais il s'en produit une petite quantité à $190-200^\circ$. On peut se servir de tubes larges et comparativement minces, attendu que la pression n'est pas très-grande. Dans un tube de 0^m,62 de long, dont le diamètre était de 0^m,025 et l'épaisseur du verre d'environ 0^m,002, on prenait 300 grammes d'iodure d'éthyle. Pas un seul tube n'a fait explosion.

Le phosphore se dissout d'abord, puis il se transforme dans la modification amorphe, laquelle n'étant pas soluble dans l'iodure d'éthyle, se précipite au fond du tube sous la forme d'un gâteau solide. L'action subséquente se limite à celle qui a lieu à la surface du phosphore solide, et c'est pourquoi, lorsqu'on opère un peu en grand, il convient

de placer les tubes dans une position horizontale, de façon à offrir à l'action de l'iodure d'éthyle la plus large surface possible de phosphore.

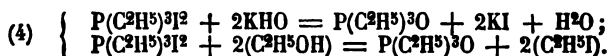
Quand on emploie soit les proportions que nous donnons ci-dessus, soit celles indiquées par M. Carius, il y a toujours un résidu de phosphore qui n'est pas attaqué. Ce fait se reproduisait même en chauffant pendant 60 heures; mais en prenant une quantité plus grande d'iodure d'éthyle, le phosphore peut être entièrement dissous.

Le produit dans les tubes consiste en une masse cristalline colorée par de l'iode, mélangée avec un peu de liquide si l'iodure d'éthyle a été employé en excès, le tout recouvrant un gâteau de phosphore rouge. On verse le liquide dans une cornue, on y ajoute les cristaux après les avoir fondus et le phosphore après l'avoir pulvérisé. Afin de transformer tout l'iode en iodure d'éthyle, on ajoute au contenu de la cornue de l'alcool à 97°, et on soumet le tout à l'ébullition, en adaptant à la cornue un réfrigérant à reflux, et cela jusqu'à ce que l'on n'obtienne plus d'iodure d'éthyle.

Les cristaux dont il vient d'être question se dissolvent facilement dans l'alcool, en donnant une solution d'un rouge très-foncé : l'iode libre qui s'y trouve pourrait être enlevé en la faisant bouillir en présence de tournure de zinc. Le résidu que l'on obtient après le traitement par l'alcool et la séparation de l'iodure d'éthyle se présente sous la forme d'une masse blanche et solide, si la solution a été suffisamment évaporée. Ce résidu solide semble être formé d'oxyde et de l'hydrate $P(C^2H^5)^4.OH$, combinés avec des acides, du phosphore et un peu d'iode. On le distille dans une cornue de cuivre avec environ 4 parties de potasse caustique solide. Pendant cette distillation, il se dégage une petite quantité de gaz non absorbable par le brome (C^2H^6), un peu de phosphure d'hydrogène et de triéthylphosphine.

L'eau passe d'abord, et enfin de l'oxyde de triéthylphosphine à peu près pur. De l'eau qui distille d'abord, on peut encore, par distillation, retirer un peu d'oxyde de triéthylphosphine.

Le composé $P(C^2H^5)^3I^2$, qui figure dans le système d'équations (3), fournit très-probablement de l'oxyde par l'action de l'alcool et de la potasse :



Que ce soit la potasse qui réagisse sur le composé $P(C^2H^5)^3I^2$, ou bien que ce soit l'alcool, il ne doit se former aucun gaz, d'après nos interprétations [système d'équations (4)]. Mais la décomposition par l'hy-

hydrate de potassium du corps $P(C^2H^5)_4I$, ainsi que nous le savons par les recherches de M. Hofmann, est accompagnée d'une formation d'hydruure d'éthyle :



Des considérations précédentes il résulte que si on mesure la quantité de gaz qui se produit quand on traite un poids donné de la masse cristalline supposée formée par les corps $P(C^2H^5)_3I^3$ et $P(C^2H^5)_4I$, on pourra estimer les quantités relatives de ces deux corps. Par ce moyen, nous avons constaté que la masse cristalline est presque exclusivement formée par le composé $P(C^2H^5)_3I^3$.

Si l'on ne peut pas faire la distillation dans une cornue de cuivre, on peut séparer l'oxyde en ajoutant de la potasse caustique au résidu que l'on obtient après le traitement par l'alcool. L'oxyde se sépare alors sous forme d'une couche huileuse, renfermant une certaine quantité de l'hydrate $P(C^2H^5)_4OH$. Cette couche huileuse distillée donne l'oxyde, en même temps qu'il se dépose un résidu peu abondant formé principalement d'iodure de potassium.

Voici les résultats de quelques opérations :

I. On a chauffé pendant 60 heures, et à la température de $175-180^\circ$, 22,7 grammes de P et 200 grammes de C^2H^5I .

On a obtenu :

Oxyde pur $P(C^2H^5)_3O$	43,5 grammes.
C^2H^5I (régénéré)	155 —

De l'iode, équivalant à 28,8 grammes, de C^2H^5I restait combiné avec la potasse, et 16,2 grammes de C^2H^5I ont été perdus. Après le traitement avec l'alcool, 5,3 grammes de P sont restés non attaqués, de sorte que 17,4 grammes seulement de phosphore ont pris part à la réaction. D'après l'équation de M. Carius, cette quantité de phosphore fournirait 37,6 grammes de $P(C^2H^5)_3O$.

Quant aux 17,4 grammes de phosphore qui ont pris part à la réaction, nous les divisons de la manière suivante :

P dissous dans l'alcool sous forme d'acides	=	3,8 ^{gr}
P obtenu sous forme de $P(C^2H^5)_3O$	=	10,5 ^{gr}
P sous forme de $P(C^2H^5)_3O$ perdu pendant la distillation	=	3,1 ^{gr} = 13,6 ^{gr}
		17,4 ^{gr}

Plus des $\frac{4}{5}$ du phosphore ont donc été convertis en oxyde de triéthylphosphine.

Il faut remarquer qu'une grande partie des 3,8 grammes de phosphore se combine avec l'iode libre et ne prend aucune part dans la réaction qui a lieu dans les tubes. En retranchant cette portion de phosphore, le rendement d'oxyde est encore plus favorable.

II. On a chauffé à 180° et pendant 5 heures 85,3 grammes de P et 415 grammes de C^2H^5I .

57 grammes de P sont restés intacts. Il en résulte que 28,3 seulement de P ont pris part à la réaction.

89,5 grammes de $P(C^2H^5)_3O$ pur ont été obtenus, et 325 grammes de C^2H^5I regagnés.

D'après l'équation de M. Carius, 28,3 grammes de P donneraient 61,1 grammes de $P(C^2H^5)_3O$.

III. On a chauffé pendant 24 heures à 175° 47 grammes de P et 500 grammes de C^2H^5I .

34 grammes seulement de P ont pris part à la réaction.

On a obtenu 106 grammes de $P(C^2H^5)_3O$.

D'après l'équation de M. Carius, 34 grammes de P auraient donné 73,4 grammes de $P(C^2H^5)_3O$.

Plusieurs autres opérations ont conduit à des résultats semblables.

Nos équations exigent deux fois plus de produit que celles de M. Carius, et nos résultats s'accordent assez bien avec la théorie, attendu que, dans des opérations de cette nature, il n'est guère possible d'éviter une certaine perte pendant la distillation, et surtout dans une cornue ayant un dépôt solide si abondant.

Propriétés de l'oxyde de triéthylphosphine. — Nous avons peu de chose à ajouter à la description des propriétés de ce corps, que nous devons aux recherches bien connues de M. Hofmann.

Le point d'ébullition de l'oxyde pur est situé à la température de $242,8-243^{\circ}$, sans correction. Son point de fusion est à $51^{\circ},9$. Le thermomètre reste longtemps stationnaire à cette température et s'abaisse seulement de 2 ou 3 degrés quand la masse devient pâteuse.

L'oxyde de triéthylphosphine est très-hygroscopique, et une quantité d'eau très-faible abaisse considérablement et son point d'ébullition et son point de fusion.

Dans la combustion de l'oxyde de triéthylphosphine, outre que la présence d'humidité diminue la quantité de carbone, il y a encore une cause d'erreur qui se porte sur cet élément, c'est que l'acide phosphorique qui se forme pendant la combustion retient une certaine quantité de carbone, ce qui fait que les analyses ne peuvent pas être très-exactes.

Voici les résultats de plusieurs analyses de ce composé :

I. Oxyde bouillant à la température de 242,8-243° et se prenant en masse à 51°,9 :

Substance employée	0 ^{gr} ,3675
CO ² obtenu	0 7193
H ² O —	0 3720

II. Oxyde passant à 242,9-243° et se prenant en masse cristalline à 51°,7 :

Substance employée	0 ^{gr} ,4248
CO ² obtenu	0 8330
H ² O —	0 4233

III. Oxyde passant à 242,4-242°,9 :

Substance employée	0 ^{gr} ,2350
CO ² obtenu	0 4567
H ² O —	0 2420

IV. Oxyde passant à 239,4-242°,4 :

Substance employée	0 ^{gr} ,4645
CO ² obtenu	0 9105
H ² O —	0 4775

Soit en centièmes :

		I.	II.	III.	IV.	Calcul.
C	=	53,39	53,48	53,00	53,45	53,75
H	=	11,25	11,07	11,43	11,42	11,19

La portion de l'oxyde qui bout entre 230 et 240° reste liquide à la température ordinaire, quoiqu'elle ne renferme qu'une quantité extrêmement petite d'eau.

Dans le courant de nos expériences, nous avons fait des essais pour obtenir la triéthylphosphine avec l'oxyde : pas une trace du premier de ces composés ne se forme sous l'influence réductrice du zinc en présence d'une solution alcaline.

On sait que les métaux, même le sodium, ne réduisent pas l'oxyde, mais qu'ils réduisent son sulfate : on a cherché, mais également en vain, à transformer l'oxyde en sulfate.

L'hydrogène sulfuré est sans action sur l'oxyde de triéthylphosphine.

Quand on chauffe l'oxyde, jusqu'à l'ébullition, avec du soufre, ce dernier s'y dissout d'abord en petite quantité en donnant une belle couleur bleue non permanente; et si l'on continue à chauffer le mélange des deux corps pendant un temps un peu considérable, on ne parvient à produire aucun dégagement de gaz sulfureux, et il ne se forme point de sulfate.

L'action du chlore et du brome sur l'oxyde prouve combien grande est sa stabilité et sa résistance à l'action des agents oxydants.

Une solution aqueuse de l'oxyde, saturée de chlore, conserve sa couleur verdâtre pendant plusieurs jours d'exposition à la lumière diffuse, et il ne se forme aucune trace d'acide chlorhydrique.

L'oxyde sec peut être saturé de chlore à 100°, sans que la moindre réaction ait lieu; et si l'on dissout cette solution dans une petite quantité d'eau, il se produit un dégagement considérable de chlore.

Lorsqu'un courant de chlore sec passe à travers de l'oxyde maintenu en fusion dans un bain d'huile, il y a une action appréciable entre 180 et 200°, avec dégagement de gaz chlorhydrique. Le produit de substitution que l'on obtient alors se décompose presque complètement quand on essaye de le distiller.

L'oxyde se dissout dans le brome avec une légère élévation de température; mais à l'évaporation le brome s'échappe en laissant des cristaux d'oxyde. Quand on ajoute du brome à une solution aqueuse très-concentrée de l'oxyde, le brome s'y dissout d'abord; mais par l'addition d'une quantité considérable de cet élément, il se sépare et entraîne avec lui presque tout l'oxyde, lequel peut être séparé presque en totalité de sa solution dans le brome par des lavages réitérés avec de l'eau.

Si l'on distille, avec de l'eau, un mélange d'oxyde et de brome, la majeure partie de ce dernier passe avec la vapeur d'eau, puis l'oxyde pur distille en laissant un faible résidu formé par un produit bromé.

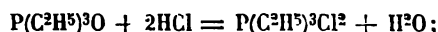
Afin de parvenir à produire une action du brome sur l'oxyde, on a chauffé les deux corps en tubes scellés et en présence de l'eau. Dans ces conditions, les tubes étant tenus verticalement, il se sépare deux couches, dont l'inférieure, très-colorée, est formée d'une solution de l'oxyde dans le brome. Sous l'influence de la chaleur, cette couche inférieure diminue, en même temps que sa couleur devient de moins en moins intense.

Dans une des expériences, et lorsque l'on avait pris 72 grammes de brome et 24 grammes d'oxyde, l'action s'est presque complétée après que le mélange a été chauffé pendant cinq heures à 190°. Le produit obtenu dans cette réaction a été distillé dans le vide; il passait en subissant une très-légère décomposition. Des portions de ce produit ont été analysées, et les résultats des analyses nous conduisirent à supposer que l'acide bromhydrique, formé dans la réaction, se combine avec des produits de substitution en proportions différentes. D'ailleurs nous avons cru qu'avant d'étudier les produits de substitution, auxquels

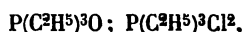
le chlore et le brome donnent lieu en agissant sur l'oxyde, il était nécessaire de connaître l'action des acides chlorhydrique et bromhydrique sur le même corps.

L'iode semble se combiner avec l'oxyde de triéthylphosphine en solution aqueuse.

Action des acides chlorhydrique et bromhydrique sur l'oxyde de triéthylphosphine. — Dans ses recherches importantes, Hofmann a porté son attention surtout sur cette classe remarquable de composés nouveaux, qu'il produisit en faisant agir le bromure d'éthylène, le chloroforme, etc., sur la triéthylphosphine. Aussi s'occupait-il fort peu de l'action des acides halogènes sur l'oxyde de triéthylphosphine (1). Pour ce qui concerne l'action de l'acide chlorhydrique sur l'oxyde, supposa que l'oxygène de ce dernier est remplacé par du chlore :



mais de telle sorte qu'il restait toujours une partie d'oxyde de triéthylphosphine non attaquée. Il analysa des composés contenant :



combinés avec du chlorure de platine et de l'iodure de zinc, ces composés ayant été obtenus en faisant agir le chlorure de platine et l'iodure de zinc sur une solution aqueuse des produits immédiats provenant de l'action de l'acide chlorhydrique sur l'oxyde.

Le remplacement de l'oxygène par le chlore, lequel conduit à la formation des deux composés de zinc et de platine que l'on vient de mentionner, doit avoir lieu seulement en présence de ces métaux et au sein de solutions aqueuses; car aucune réaction de cette nature ne se produit quand on traite l'oxyde de triéthylphosphine, soit seul, soit dissous dans l'eau, par les acides halogènes.

Dans le cas de l'acide chlorhydrique, l'oxyde dissout simplement le gaz, et la quantité qui en est retenue par la solution varie avec la température et la tension du gaz, ou, ce qui revient au même, avec la pression atmosphérique.

En opérant ainsi, il ne se forme aucune trace d'eau, et le produit qui résulte de la réaction ne renferme aucun composé sur lequel le zinc ou le sodium puisse réagir, ce qui ne serait pas le cas s'il s'y trouvait le chlorure $\text{P}(\text{C}^2\text{H}^5)^3\text{Cl}^2$.

L'oxyde de triéthylphosphine sec, saturé à une température quelconque au-dessus de son point de fusion, avec du gaz chlorhydrique

(1) *Jahresbericht* (1860), p. 332.

également sec, perd une portion de ce gaz quand on le chauffe à une température plus élevée. Il en est de même, c'est-à-dire qu'il perd encore du gaz HCl, quand on le soumet à l'action d'un courant d'air sec.

L'oxyde que l'on sature de gaz chlorhydrique à une température comprise entre 180 et 190° contient 22,8 % de HCl.

Dans une autre expérience, le produit saturé à 180° contenait 24,2 % de HCl. Ce corps s'est solidifié, sous forme d'une masse cristalline dure, à 122°,7; la température s'est abaissée jusqu'à 119° pendant que la masse était encore pâteuse.

Tous ces produits perdent une partie de leur acide chlorhydrique quand on les chauffe dans un courant d'air sec et par la distillation soit dans l'air, soit dans le vide. Quand on les distille dans l'air, ils commencent à bouillir à 250°, mais ils ne présentent pas un point d'ébullition fixe.

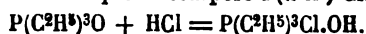
Le dernier de ces produits, chauffé jusqu'à 225° dans un courant d'air sec, ne contenait plus que 15,1 % de HCl, et se solidifia sous forme d'une masse cristalline à 98°,5.

Le premier produit a été distillé sous une pression de 75^{mm} de mercure, et a passé entièrement entre 170 et 180°. Il a commencé à cristalliser à 96°,5, mais pendant la solidification la température s'est élevée jusqu'à 96°,9. Ce même phénomène d'élévation de température pendant la cristallisation a été observé dans d'autres produits de l'action d'acides halogènes sur l'oxyde. Ce corps contenait 15,79 % de HCl.

Afin de voir si une différence dans le point de fusion pouvait permettre de séparer un produit défini, une portion a été fondue, puis versée en partie dans un autre vase avant la solidification: le reste contenait néanmoins 15,95 % de HCl.

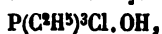
Toutes ces déterminations de HCl ont été faites dans des solutions aqueuses, rendues acides par de l'acide nitrique, que l'on précipitait par l'azotate d'argent.

Il semblait probable que si un composé chimique défini s'était formé, ce ne pouvait être que le composé $P(C^2H^5)^3Cl.OH$:



Ce composé $P(C^2H^5)^3Cl.OH$ renferme 21,4 % de HCl.

Pendant les distillations des corps que nous venons de décrire, nous avons obtenu, sous la forme de petits cristaux soyeux ressemblant à l'anhydride sulfurique, une substance ayant la composition du corps



au moins en ce qui concerne le chlore. Ces cristaux, d'ailleurs très-légers, se produisaient par sublimation à une certaine température et disparaissaient si la température s'élevait, ou s'il y avait des traces d'humidité. La condition la plus favorable à leur formation semblait se produire quand un courant de gaz chlorhydrique parfaitement sec, mêlé d'air, passait très-doucement au travers de l'un des produits que nous avons décrits, pendant qu'il était maintenu fondu à 100° dans un bain d'huile. Il semblait se former quand l'oxyde, renfermant une proportion de HCl moindre que 21,4 %, était amené, sous forme de vapeur, au contact avec HCl dilué dans de l'air.

Deux portions de ces cristaux ont fourni à l'analyse les résultats suivants :

I. Substance = 0^{gr},3316; AgCl obtenu = 0^{gr},2730
 II. Substance = 0^{gr},6490; AgCl obtenu = 0^{gr},5040.

I	II	Théorie.
HCl = 20,94;	HCl = 19,76;	HCl = 21,04.

Ces cristaux, une fois fondus, se solidifient à 127°,5, et de ce que leur point de solidification présente un maximum vers lequel convergent ceux des corps contenant plus et moins de gaz chlorhydrique, on est conduit à supposer qu'ils constituent un composé chimique défini.

Tous ces composés, renfermant de l'acide chlorhydrique, se dissolvent très-rapidement dans l'eau, et leurs solutions, décomposées par de la potasse caustique, fournissent de l'oxyde pur.

Quand on chauffe, avec de la grenaille de zinc, un de ces produits résultant de l'action du gaz chlorhydrique sec sur l'oxyde, il se dégage de l'hydrogène, en même temps qu'une portion de l'oxyde distille. La quantité de ce dernier corps qui est retenue par le chlorure de zinc peut être mise en liberté par la potasse caustique. Dans cette réaction il ne se forme aucune trace de triéthylphosphine.

Afin d'obtenir des données qui pourraient nous guider dans l'étude de l'action du brome sur l'oxyde, nous avons essayé l'action d'une solution concentrée (à 64 %) d'acide bromhydrique sur le premier de ces composés, en tubes scellés et à la température de 118°. Le produit de la réaction, après avoir été séparé par distillation de la solution aqueuse de gaz bromhydrique, a lui-même passé à la distillation presque d'une manière constante entre 205 et 210°, sous une pression de 50^{mm} de mercure. Il a donné à l'analyse les résultats suivants :

I. Substance = 0^{gr},6171; CO² = 0^{gr},8082, H²O = 0^{gr},4461
 II. Substance = 0^{gr},6740; AgBr = 0^{gr},3096.

I		II	Théorie.
			$(P(C^2H^5)^3O + HBr)$
C	= 35,72		" 32,09
H	= 8,03		" 7,44
Br	= "	32,17	" 37,21

Ce produit diffère beaucoup du composé $P(C^2H^5)^3O + HBr$.

Si nous admettons qu'il n'est qu'une solution de HBr dans $P(C^2H^5)^3O$, un mélange contenant :

$$\begin{array}{l} 32,57 \text{ } \frac{\circ}{\circ} \text{ de HBr} \\ 67,43 \text{ } \frac{\circ}{\circ} \text{ de } P(C^2H^5)^3O \end{array}$$

devrait renfermer :

Carbone	= 36,23
Hydrogène	= 7,90;

or nous avons trouvé :

Carbone	= 35,72
Hydrogène	= 8,03.

Ce produit a été redistillé sous une pression de 36^{mm} de mercure, et a passé entre 198 et 203°. L'analyse a fourni :

I. Substance = 0^{gr},7325; CO₂ = 0^{gr},9720; H₂O = 0^{gr},3425.

II. Substance = 0^{gr},6810; AgBr = 0^{gr},5013.

I		II	Théorie.
			$(P(C^2H^5)^3O + HBr)$
Carbone	= 36,18		" 32,09
Hydrogène	= 8,23		" 7,44
Br	= "	31,16	" 37,21

Dans une autre expérience, et lorsque l'oxyde sec était saturé à 150° par du gaz bromhydrique, nous avons constaté qu'il ne se formait pas d'eau. Le produit de cette réaction a commencé à distiller dans l'air à 260°, et la moitié, à peu près, a passé entre 270 et 300°. Il restait dans la cornue un résidu qui commençait à se décomposer à 340°.

Nous sommes conduits à penser que l'acide bromhydrique, comme l'acide chlorhydrique, se combine avec l'oxyde de triéthylphosphine, de même que ces acides se combinent avec l'eau, et c'est seulement dans des circonstances exceptionnelles que l'on obtient un produit présentant une formule simple. Il est à peine nécessaire de mentionner combien la formation de tous ces composés rend difficile l'étude des produits de substitution du chlore et du brome sur l'oxyde de triéthylphosphine.

Il y a plusieurs questions intéressantes étroitement liées à l'étude de ces produits de substitution, questions si importantes, à notre

avis, qu'elles méritent une investigation complète. Dans les produits de substitution avancée, on pourrait chercher à déterminer si plusieurs atomes de chlore ou de brome se trouvent dans une ou dans différentes molécules d'éthyle. Probablement aussi, comme dans le cas du silicium-éthyle, dans une molécule d'éthyle, contenant plusieurs atomes de chlore ou de brome, ces derniers pourraient être chassés et remplacés par de l'oxygène, ce qui conduirait à une nouvelle classe d'acides du phosphore, qui, peut-être aussi, pourraient être obtenus par une oxydation graduelle de l'oxyde de triéthylphosphine, à l'aide du brome et de l'eau, à une haute température.

Quelques expériences que nous avons faites nous portent à croire que l'oxyde de triméthylphosphine peut être avantageusement préparé par le procédé que nous avons décrit, et ce corps peut se prêter, mieux que son homologue éthylique, à l'étude de ses produits de substitution.

Qu'il nous soit permis d'adresser ici nos remerciements à M. le professeur Williamson, qui a bien voulu nous fournir, dans son laboratoire, à Londres, les moyens de poursuivre ces recherches.

Note sur les phénols,

par MM. Ch. GIRARD et G. de LAIRE (1).

MM. Dusart et Bardy ont présenté dernièrement à l'Académie une note ayant pour titre : *Faits pour servir à l'histoire des phénols*.

Dans cette note ces chimistes cherchent à démontrer :

1° Que la fonction chimique du groupe de corps désignés sous le nom de phénol, etc., etc., n'est pas encore déterminée. Nous croyons, quant à cette première assertion, qu'il suffit de les renvoyer à la *Chimie synthétique* de M. Berthelot, 1^{er} vol., p. 466.

2° Que les phénols tiennent en partie des propriétés de l'hydrocarbure dont ils dérivent, et de celles de l'alcool dont ils ont la composition.

Ils forment le terme de passage en procédant de l'un et de l'autre type, mais en offrant aux réactions des affinités plus limitées.

Ils considèrent les combinaisons produites avec l'acide sulfurique et le phénol comme des dérivés analogues aux sulfovinates ; les produits de substitution du chlore, du brome ou de l'iode avec l'hydroxyle du phénol, comme de véritables éthers.

(1) Communication faite à la Société chimique par M. Ch. Girard.

Ils citent à l'appui de leur manière de voir une foule de réactions, sans toutefois donner le détail de leurs expériences.

Nous en avons reproduit un certain nombre et nous sommes arrivés à des résultats tout à fait en contradiction avec ceux qu'ils ont publiés.

Nous rappelons, en même temps que nos expériences, celles faites avant nous par MM. Berthelot, Wortz, Kekulé, Kœrner, Jungfleisch, Lauth, etc.

MM. Dusart et Bardy annoncent qu'ils ont produit la diphenylamine en chauffant le chlorhydrate, le bromhydrate, l'iodhydrate^a d'aniline, avec l'acide phénique en excès.

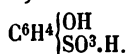
Ce n'est pas le fait que nous voulons contester. Mais nous ferons remarquer que M. Berthelot (1) a chauffé du phénol saturé de gaz ammoniac à 280° pendant 24 heures, et qu'il n'a obtenu qu'à peine la coloration décelant des traces d'aniline. Ce savant a chauffé sans plus de succès à 280° et même à 360° le phénol et le chlorhydrate ou l'iodhydrate d'ammoniaque.

D'après MM. Dusart et Bardy, les acides oxyphénylsulfureux seraient analogues aux acides sulfoviniques.

Si nous nous reportons aux opinions émises par MM. Kekulé et Berthelot :

M. Kekulé (2) fait remarquer que l'acide oxyphénylsulfureux n'est pas l'analogue de l'acide éthylsulfurique; il n'est pas un éther acide de l'alcool phénique (phénol).

L'hydrogène typique du phénol ne joue aucun rôle dans sa formation, il se retrouve au contraire dans le produit; le reste SO³H, loin de remplacer cet hydrogène, prend plutôt la place d'un atome d'hydrogène provenant du phényle; c'est un sulfodérivé du phénol :



Tandis que l'acide benzolsulfurique échange le groupe SO³H contre le reste OH de l'eau et donne du phénol, les sulfacides du phénol, qui contiennent déjà le reste OH, donnent un produit bihydroxylé.

Ajoutons que les oxyphénylsulfites de potassium, de sodium, de baryum, sont très-stables; ils peuvent supporter une température de 240° sans se décomposer.

M. Berthelot (3) a réussi à faire la synthèse du phénol en partant de l'acétylène C²H². Il prépare l'acide acétylsulfurique C²H²SO⁴H², au

(1) *Bulletin de la Société chimique*, p. 314 (1870).

(2) *Bulletin de la Société chimique*, t. VIII, p. 198 (1867).

(3) *Bullet. de la Soc. chim.*, p. 373, t. XI (1869).

moyen de l'acétylène et de l'acide sulfurique ordinaire; cet acide se décompose facilement par l'eau en alcool acétylique et en acide sulfurique. En faisant réagir l'acide sulfurique fumant sur l'acétylène, il obtient l'acide acétylénosulfurique $C^2H^2SO^3 + nH^2O$. Ce dernier ne se décompose pas par l'eau; avec la potasse fondue, il donne du phénol. Il existe entre ces deux acides la même différence qu'entre l'acide éthylsulfurique et l'acide éthylénosulfurique (iséthionique).

On conçoit du reste qu'un alcool qui dérive de C^2H^2O diffère d'un alcool proprement dit, dérivé de H^2O .

Enfin, pour terminer avec les acides sulfodérivés, nous ferons remarquer que dans l'action du cyanure de potassium sur les sels de sodium ou de plomb de l'acide oxyphénylsulfureux, théoriquement il ne peut pas se produire de benzonitrile (cyanure de phényle), mais un composé correspondant à la formule C^6H^5OCN (salicylonitrile). Du reste, nous avons retrouvé sensiblement la quantité de phénol correspondant à l'oxyphénylsulfite employé. MM. Mertz et Mulhauser (1) ont obtenu le cyanure de phényle par l'action du cyanure de potassium sur l'acide benzolsulfurique (phénylsulfureux).

Nous avons chauffé en vase clos une molécule d'aniline et une molécule d'oxyphénylsulfite de sodium à 250-280° pendant 48 heures, sans obtenir de diphénylamine; l'oxyphénylsulfite d'aniline, dans les mêmes conditions, ne nous a pas donné non plus de diphénylamine (2).

L'oxyphénylsulfite d'ammoniaque chauffé en vase clos à la même température ne nous a pas fourni traces d'aniline.

Pour obtenir de la diphénylamine, il faut employer un excès d'aniline.

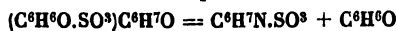
Il nous reste à examiner si les chlorures, bromures, iodures de phényle jouent, ainsi que l'annoncent MM. Dusart et Bardy, le rôle d'éthers.

Cette question a déjà été traitée par MM. Lauth, Koerner, Riche, Jungfleisch, etc.

Les chlorures, bromures, iodures de phényle chauffés avec la potasse caustique, ou en solution alcoolique et sous pression à 250°, ne sont pas altérés; ils résistent également à une solution alcoolique d'am-

(1) *Bulletin de la Société chimique*, p. 47, t. x (1868).

(2) M. E. Kopp, dans une communication à la Société chimique de Zurich (17 juillet), annonce que par la distillation des oxyphénylsulfites d'aniline il a obtenu du phénol et de l'acide sulfanilique :



D'un autre côté, M. Muller a trouvé comme produits de décomposition de l'acide sulfanilique par la chaleur, du sulfite et du sulfate d'aniline.

moniaque; on n'a pas obtenu traces d'aniline. Le cyanure, l'acétate d'argent ne réagissent pas sur ces corps.

M. Lauth (1) a chauffé en vase clos à 250° du bromure de phényle et de l'aniline, et n'a pas obtenu trace de diphénylamine.

Nous avons répété ces expériences avec le chlorure de phényle. Nous avons chauffé, pendant quatre jours, à 250° 16 gr. de chlorure de phényle et 12 gr. d'aniline; après ce temps, nous avons constaté qu'il n'y avait pas eu de réaction; nous avons porté alors la température à 320° et l'avons maintenue 50 heures. A l'ouverture des tubes, nous n'avons pas constaté de dégagement d'ammoniaque sensible; le produit traité par HCl, puis distillé, nous a donné 14 gr. de chlorure de phényle.

La même expérience, dans les mêmes conditions, a été faite avec le bromure de phényle. Nous avons employé 24 gr. de bromure et 15 gr. d'aniline; à l'ouverture des tubes nous avons constaté un dégagement d'ammoniaque; le produit traité par HCl, puis distillé, nous a donné 18 gr. de bromure; le chlorhydrate d'aniline repris par l'eau a laissé déposer un corps ayant l'aspect de la diphénylamine; il pesait 0,450. Nous avons constaté que le bromure de phényle, agité avec de l'eau, donnait avec le nitrate d'argent un léger précipité; le peu de diphénylamine formé provenait donc de l'action de l'aniline sur le bromhydrate; la présence du reste AzH^3 vient encore appuyer ce fait.

Chaque expérience a été faite en double.

M. Lauth a fait réagir également le sodium sur un mélange de bromure de phényle et d'aniline; il n'a obtenu dans ce cas que du diphényle, sans que l'aniline soit entrée en réaction. Nous avons répété ces expériences et nous n'avons trouvé que des traces de diphénylamine. Suivant le même chimiste, l'acétate de phényle et l'aniline chauffés sous pression à 250°, au lieu de fournir de l'acide acétique et de la diphénylamine, ne lui ont donné que du phénol et de l'acétanilide.

On conçoit que nous avons limité nos expériences sans suivre MM. Du-sart et Bardy dans la longue série de faits qu'ils annoncent, et qui sont en contradiction avec l'expérience et avec les résultats obtenus par les savants dont nous avons cité les travaux.

**Sur la nature complexe de la cathartine
et sur une nouvelle substance contenue dans le séné,
par M. Edme BOURGOIN.**

En 1821, dans une analyse remarquable, Lassaigne et Feneulle ont retiré du séné un produit qui a été considéré par ces chimistes comme

(1) *Bulletin de la Société chimique*, p. 164, t. III (1865).

le principe purgatif de la plante, la cathartine étant au séné ce que l'émétine est à l'ipécacuanha.

A la suite de recherches physiologiques faites en commun avec M. le docteur Bouchut, j'ai reconnu que la cathartine n'était pas un principe défini : c'est un mélange contenant au moins trois substances distinctes, dont une nouvelle que j'ai découverte récemment et qui sera désignée ici sous le nom de chrysophanine.

Ces trois substances sont :

- 1° L'acide chrysophanique;
- 2° Un glucose dextrogyre;
- 3° La chrysophanine.

I. — *Acide chrysophanique.*

La cathartine, préparée en suivant le procédé de Lassaigne et Feneulle (1), est agitée avec de l'éther lavé qui se colore en jaune ; on renouvelle ce traitement tant que la coloration se produit. Les liqueurs réunies, puis filtrées et évaporées, laissent un résidu acide, qui se trouble par l'eau, mais très-soluble dans l'alcool et dans l'éther, ainsi que dans les alcalis, qui donnent lieu à une solution d'un rouge magnifique.

Ce corps est de l'acide chrysophanique sensiblement pur.

La quantité d'acide ainsi obtenue est peu considérable ; de plus, comme l'épuisement est difficile, on conçoit aisément comment Lassaigne et Feneulle ont pu croire à l'insolubilité de leur produit dans l'éther.

L'acide chrysophanique n'existe qu'en petite quantité dans la plante, ce qui explique pourquoi quelques chimistes ont échoué dans la recherche de ce principe, depuis que sa présence a été signalée dans le séné par Batka. Rien de plus facile cependant que de le mettre en évidence ; en effet, il suffit de faire infuser quelques feuilles dans l'eau ; le liquide peu coloré prend immédiatement une teinte rouge caractéristique quand on l'additionne d'un peu d'ammoniaque.

II. — *Glucose dextrogyre.*

La cathartine, débarrassée par l'éther de l'acide chrysophanique qu'elle contient, donne avec l'eau une solution limpide, quoique fortement colorée. Cette solution possède les caractères suivants :

- 1° Elle fermente sous l'influence de la levure de bière, en donnant de l'acide carbonique et de l'alcool ;
- 2° Elle réduit abondamment la liqueur cupropotassique ;

(1) *Annales de Physique et de Chimie*, t. XVI (1821).

3^e Privée de la chrysophanine qu'elle contient et décolorée par le charbon, elle dévie à droite le plan de polarisation de la lumière polarisée.

Ces trois caractères ne peuvent laisser aucun doute sur la présence d'un glucose dextrogyre. On peut, du reste, l'isoler de la manière suivante : A de la cathartine privée d'acide chrysophanique, on ajoute du sous-acétate de plomb; on sépare le précipité volumineux qui se produit, puis le liquide, privé de l'excès de réactif par l'hydrogène sulfuré, est évaporé à siccité. Le résidu est constitué par du glucose retenant encore une petite quantité d'un principe amer qui est sans doute un produit d'altération, ou peut-être l'un des glucosides générateurs. Ce glucose finit néanmoins par cristalliser avec ses caractères ordinaires.

III. — *Chrysophanine.*

Pour la retirer de la cathartine, on enlève l'acide chrysophanique par l'éther et on détruit le sucre par fermentation; mais on l'obtient difficilement pure par ce moyen. Il est préférable, après avoir séparé l'acide, de précipiter la chrysophanine par le sous-acétate de plomb, et de la régénérer en décomposant sa combinaison plombique par l'hydrogène sulfuré.

La chrysophanine, ainsi obtenue, ne représente qu'une partie de celle qui existe dans le séné. Si on veut l'obtenir en quantité notable, il vaut mieux avoir recours au procédé qui m'a servi à l'obtenir pour la première fois. Voici ce procédé :

On prépare une infusion très-concentrée de séné, avec au moins un kilog. de feuilles; on sépare exactement la matière mucilagineuse avec l'alcool et on précipite la solution limpide par l'acétate neutre de plomb; on enlève l'excès de plomb par l'hydrogène sulfuré, on évapore en consistance sirupeuse. On traite ce produit par l'alcool à 90°; le résidu insoluble dans ce véhicule renferme la chrysophanine.

On dissout ce résidu dans une petite quantité d'eau et l'on précipite par de l'alcool concentré; on répète deux ou trois fois ce traitement et la purification est complète quand l'alcool reste incolore. Il faut opérer la dessiccation sous une cloche contenant de l'acide sulfurique, et non à feu nu, ou même au bain-marie.

La chrysophanine jouit d'une propriété curieuse, qui la distingue nettement de tous les autres principes immédiats que l'on a isolés jusqu'à ce jour du séné; quoique sensiblement blanche, elle se dissout dans l'eau en prenant immédiatement une couleur d'un rouge foncé.

qui rappelle celle des préparations du séné. Je ferai connaître ses propriétés dans un autre travail.

Il résulte des faits qui viennent d'être exposés que la cathartine de Lassaing et Feneulle est un mélange, et que le mot de *cathartine*, en tant que principe défini, doit disparaître de la science.

ANALYSE

DÈS

MÉMOIRES DE CHIMIE PURE ET APPLIQUÉE

PUBLIÉS EN FRANCE ET A L'ÉTRANGER.

CHIMIE GÉNÉRALE.

Chaleur de combustion du magnésium, du zinc, de l'indium et du cadmium, par M. A. DITTE (1).

La chaleur de combustion du magnésium a été déterminée en dissolvant, dans le calorimètre de MM. Favre et Silbermann, du magnésium et de la magnésie dans l'acide sulfurique étendu. La différence entre les deux nombres donne la chaleur qui serait dégagée par le magnésium pour passer à l'état de magnésie. Une autre détermination a été faite en attaquant la magnésie et le magnésium par la solution d'acide iodique. Dans ce dernier cas, il se forme de l'iodate de magnésie et de l'iode.

Des expériences semblables effectuées avec l'oxyde de zinc ont donné des résultats différents, suivant que l'oxyde avait été calciné auparavant à une température plus ou moins élevée. Le cadmium n'a pu

(1) *Comptes rendus*, t. LXXII, p. 762 et 858.

être attaqué que par l'acide iodique. Voici les nombres qui résument les principaux résultats de ce travail :

Conversion en oxyde de :	Chaleur dégagée. Calories.
1 gr. Mg (dissolution dans l'acide sulfurique)	+ 6073.9
1 gr. Mg (dissolution dans l'acide iodique)	+ 6130.5
1 gr. Zn (dissol. dans l'acide sulfureux, oxyde calciné au rouge sombre)	+ 1357.6
1 gr. In (dissolution dans l'acide sulfurique)	+ 1044.6
1 gr. Cd (dissolution dans l'acide iodique)	+ 271.1
Dissolution dans l'acide sulfurique étendu de :	
1 gr. ZnO (hydrate calciné à 350)	+ 244.2
1 gr. ZnO (hydrate porté au rouge sombre)	+ 272.0
1 gr. ZnO (calciné au blanc pendant 1 heure)	+ 299.7

Sur les densités des éléments comparées à celles de leurs oxydes, par M. H. LUDWIG (1).

Pour la plupart des métaux, la densité est plus forte que celle de leurs oxydes; cependant ce fait n'est pas général, et l'inverse se présente, notamment pour les métaux alcalins et terreux. D'après ce caractère, on peut partager les métaux en *métaux pesants* et *métaux légers*. Tous les métalloïdes, sauf le silicium, ont une densité plus forte que leurs oxydes, et cette distinction a pour la première fois été établie par Fuchs, en 1835. L'auteur a réuni dans un tableau les densités comparatives des éléments et de leurs oxydes. Ne pouvant reproduire ce tableau très-détaillé, nous en indiquerons seulement le sens.

Éléments légers (moins denses que leurs oxydes) : Hydrogénium de Graham ($D = 0,733$; Eau = 1.0). — Si. — K, Na, Rb, Cs, Li; — Ca, Sr, Ba, Mg, Gl; — Al, Zr; — Y, Er, Ce, La, Di, Th.

Éléments pesants (plus denses que leurs oxydes) : Cl (?), Br (?), I. — Se, S. — Az, Ph, Bo. — C. — As. — Te. — Sb, Va, Cr, Zn, etc., etc.

Le chlore et le brome ont été rangés dans la seconde classe, par suite de leur analogie avec l'iode. Pour le fluor, l'incertitude est complète. L'auteur range aussi dans la seconde classe l'oxygène, par suite de son analogie avec le soufre, et l'azote à cause de son analogie avec le phosphore. Ce qui autorise encore à ranger l'oxygène dans la classe des éléments pesants c'est l'accroissement de densité qui se présente pour les différents degrés d'oxydation d'un même métal (Mn, Fe, Cu, Pb). Le même accroissement de densité s'observe dans les degrés successifs d'oxydation de l'azote et du soufre.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 536 (1871), n° 10.

Sur la chaleur de neutralisation des bases organiques et inorganiques solubles dans l'eau, par M. J. THOMSEN (1).

Les recherches antérieures de l'auteur avaient pour but principal de faire ressortir la diversité de caractère des acides. Dans le présent travail c'est la diversité des bases qui est mise en évidence. De même que, dans le premier cas, tous les acides avaient été combinés à une même base, la soude, dans cette seconde partie toutes les bases expérimentées ont été combinées au même acide, l'acide sulfurique. Les hydrates alcalins sur lesquels ont porté les expériences de l'auteur sont ceux de *lithium*, de *sodium*, de *potassium* et de *thallium*. Ceux de lithium et de thallium, dont on n'a jamais déterminé la chaleur de neutralisation, présentent un intérêt particulier comme occupant les deux extrémités de la série. La formule de neutralisation est exprimée par la formule $2ROHAq, SO^4H^2Aq$ (représentant un atome de métal) :

R	$2ROHAq, SO^4H^2Aq$
Li	31290 calories.
Na	31041
K	31050
Tl	31140

Les solutions renfermaient 400 molécules d'eau pour 1 molécule H^2SO^4 , et 400 molécules pour une double molécule de base.

Il suit de ce tableau que les *hydrates alcalins en dissolution dans l'eau dégagent la même quantité de chaleur par leur neutralisation par l'acide sulfurique*.

Hydrates alcalino-terreux. Pour la baryte, la strontiane et la chaux, la détermination a été faite directement; pour l'hydrate de magnésium elle a été faite indirectement en précipitant une solution de sulfate de magnésie par la potasse ou la baryte (le résultat numérique a été le

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. iv, p. 308 et 586 (1871), nos 6 et 11. Les mémoires détaillés de M. J. Thomsen sont consignés dans les *Annalen der Physik und Chemie de Poggendorff*, t. cxxxviii, p. 65, 201 et 498; t. cxxvix, p. 193; t. cxli, p. 38 et 497; t. xliii, p. 354 et 497 (1871, nos 7 et 8).

même dans les deux cas). Pour la baryte, il a fallu déduire du nombre obtenu 36890^{cal.} la chaleur latente mise en liberté par la précipitation du sulfate de baryte, qui est 5600^{cal.}. Voici les résultats obtenus :

R	RO ² H ² Aq, SO ⁴ H ² Aq
Ba	31290 calories.
Sr	31400
Ca	31040
Mg	31130

Les nombres obtenus sont sensiblement égaux entre eux et, de plus, égaux à ceux fournis par les hydrates alcalins. Pour la magnésie seulement il doit y avoir à faire une correction relative à sa chaleur latente, puisqu'elle est insoluble; cette chaleur reste à déterminer expérimentalement.

Donc : les quantités de chaleur dégagées par la neutralisation de l'acide sulfurique par les hydrates alcalins et alcalino-terreux, y compris la magnésie, sont sensiblement les mêmes et égales, en moyenne, à 31134 calories.

Les autres bases minérales produisent une chaleur moins considérable. Les oxydes de plomb et d'argent présentent un intérêt particulier à cause de l'analogie, dans certains cas, du plomb avec les métaux alcalino-terreux et de l'argent avec les alcalis. A ce point de vue ces métaux sont tout différents, car l'oxyde de plomb dégage 18750^{cal.} et l'oxyde d'argent 14040. Mais il est à remarquer que les huit bases précédentes ne forment pas la même série avec tous les acides. Ainsi, vis-à-vis de l'acide chlorhydrique, le thallium se sépare des alcalis pour se rapprocher de l'argent.

L'ammoniaque en solution aqueuse présente une grande analogie avec la potasse, analogie qui a conduit à la théorie de l'ammonium. Mais, si cette solution renfermait de l'hydrate d'ammonium, elle devrait se comporter comme celle des hydrates alcalins, ce qui n'a pas lieu.

L'acide sulfurique dégage avec l'ammoniaque 28150^{cal.}, ce qui s'éloigne notablement des chiffres si rapprochés donnés par les alcalis.

La chaleur moléculaire (produit de la chaleur spécifique par le poids moléculaire) des solutions aqueuses à plus de 30 molécules d'eau, est

notablement plus grande pour la solution d'ammoniaque que celle qui correspond au poids de l'eau ; pour les solutions de potasse et de soude elle est au contraire inférieure.

Par la neutralisation de l'ammoniaque (par les acides sulfurique, chlorhydrique, azotique) il se produit une contraction de la solution, tandis que l'inverse a lieu dans la neutralisation par les alcalis fixes.

Tous ces phénomènes montrent que *la constitution de la solution d'ammoniaque est très-différente de celle des solutions des hydrates alcalins.*

Parmi les bases organiques, l'auteur en a choisi trois. L'*hydrate de tétraméthylammonium*, qui a tant d'analogie avec les alcalis, s'en rapproche également par la quantité de chaleur qu'il dégage par sa neutralisation ; cette quantité est égale à 34010 calories, c'est-à-dire à un millième près le même nombre que pour la potasse. L'*éthylamine*, par contre, se range à côté de l'ammoniaque, car elle dégage par neutralisation 28350 calories, tandis que l'ammoniaque en dégage 28150.

L'*oxyde de triéthylstibine* Et^3SbO présentait un intérêt particulier, comme base diacide. On sait qu'il forme deux séries de sels ; le sulfate normal est $\text{Et}^3\text{SbO}.\text{SO}_3$. On pouvait s'attendre à avoir des résultats analogues à ceux fournis par les terres alcalines ; mais il n'en est rien.

Il se dégage, lorsqu'on neutralise cette base par l'acide sulfurique, une quantité de chaleur qui est à peine les 10 0/0 de celle dégagée par les autres bases ; elle est encore plus faible lorsqu'on la neutralise par l'acide iodhydrique, quoique cette neutralisation soit accompagnée d'une cristallisation d'iodure de triéthylstibine. L'oxyde de triéthylstibine est donc un composé d'une nature toute différente des bases organiques.

Dans les tableaux suivants, l'auteur réunit ses résultats sur la chaleur dégagée par la combinaison des bases et des acides pour former des sels normaux. La chaleur de neutralisation est rapportée à une molécule d'acide sulfurique, ou au poids équivalent d'un autre acide, de manière à pouvoir mieux comparer tous les résultats. L'unité de chaleur se rapporte à l'unité de poids de l'eau chauffée de 1° à 18°.

Toutes les observations ont été faites sur des solutions aqueuses étendues, et la concentration normale correspond à une dissolution de une molécule d'acide sulfurique, ou de son équivalent en autres acides ou en bases, dans 400 molécules d'eau. Dans certains cas seulement, pour la strontiane et la chaux, dont la solubilité est très-faible, on a employé des solutions plus étendues. Dans ces tableaux, l'auteur

apporte quelques rectifications de chiffres peu importantes aux résultats publiés antérieurement.

I^{er} TABLEAU.

R	Acide sulfurique ($\text{RH}_2\text{SO}_4\text{Aq}$)	Acide chlorhydrique ($\text{R}\cdot 2\text{HClAq}$)	Acide azotique ($\text{R}_2\text{HAzO}_3\text{Aq}$)	Acide acétique $\text{R}\cdot 2\text{C}^2\text{H}^4\text{O}^2\text{Aq}$
$2\text{LiHO}\cdot\text{Aq}\cdot\cdot$	31290 c.	27700 c.	—	—
$2\text{NaHO}\cdot\text{Aq}\cdot\cdot$	31380	27490	27360 c.	26370
$2\text{KHO}\cdot\text{Aq}\cdot\cdot$	31290	27500	27540	26430
$2\text{TiHO}\cdot\text{Aq}\cdot\cdot$	31130	44340 (1)	—	—
$2\text{AzEt}^4\text{Aq}\cdot\cdot$	31010	—	—	—
$\text{BaH}^2\text{O}^2\cdot\text{Aq}\cdot\cdot$	36900 (1)	27780	28260	26900
$\text{SrH}^2\text{O}^2\cdot\text{Aq}\cdot\cdot$	30710	27620	—	—
$\text{CaH}^2\text{O}^2\cdot\text{Aq}\cdot\cdot$	31140	27900	—	—
$\text{MgH}^2\text{O}^2\cdot\cdot\cdot$	31220	27690	27520	—
$2\text{AzH}^3\cdot\text{Aq}\cdot\cdot$	28150	24540	24640	—
$2\text{AzEt}^3\cdot\text{Aq}\cdot\cdot$	28340	25040	—	—
$\text{MnH}^2\text{O}^2\cdot\cdot\cdot$	26480	22950	—	—
$\text{NiH}^2\cdot\text{O}^2\cdot\cdot\cdot$	26110	22580	—	—
$\text{CoH}^2\text{O}^2\cdot\cdot\cdot$	24670	21140	—	—
$\text{FeH}^2\text{O}^2\cdot\cdot\cdot$	24920	21390	—	—
$\text{CdH}^2\text{O}^2\cdot\cdot\cdot$	23820	20290	20320	—
$\text{ZnH}^2\text{O}^2\cdot\cdot\cdot$	23410	19880	—	18030
$\text{CuH}^2\text{O}^2\cdot\cdot\cdot$	18440	14910	14890	12820
$\text{PbH}^2\text{O}^2\cdot\cdot\cdot$	21060 (1)	14360 (1)	15340	13120
$\text{CuO}\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot$	18800	15270	15250	13180
$\text{HgO}\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot$	—	19420	—	—
$\text{PbO}\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot$	23500 (1)	16790 (1)	17770	15460
$\text{Ag}^2\text{O}\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot$	14490	42380	10880	—
$1/3\text{Al}^3\text{H}^6\text{O}^6\cdot\cdot$	20900	18640	—	—
$1/3\text{G}^3\text{H}^6\text{O}^6\cdot\cdot$	16100	13640	—	—
$1/3\text{Cr}^3\text{H}^6\text{O}^6\cdot\cdot$	16440	13730	—	—
$2/3\text{AuH}^3\text{O}^3\cdot\cdot$	—	13680	—	—
$1/3\text{Fe}^3\text{H}^6\text{O}^6\cdot\cdot$	11250	11150	11200	7990

II^e TABLEAU.

R	Acide hyposulfu- rique $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$	Acide éthylsulfu- rique $\text{C}_2\text{H}_5\text{HSO}_4$	Acide chlorique 2HClO_3	Acide hypophospho- reux $2(\text{H}\cdot\text{PH}_2\text{O}_2)$	Acide sulfhydrique $2(\text{H}\cdot\text{HS})$
$2\text{NaHO}\cdot\text{Aq}$	27070 c.	26930 c.	27520 c.	30320 c.	15480 c.
$2\text{AzH}^3\cdot\text{Aq}\cdot\cdot$	—	—	—	—	12390
$\text{BaH}^2\text{O}^2\cdot\text{Aq}\cdot\cdot$	27760	27560	28050	30920	15770
$\text{MgH}^2\text{O}^2\cdot\cdot\cdot$	27540	—	—	—	—
$\text{CoH}^2\text{O}^2\cdot\cdot\cdot$	—	21120	—	—	—
$\text{CdH}^2\text{O}^2\cdot\cdot\cdot$	20360	—	—	—	—
$\text{CuH}^2\text{O}^2\cdot\cdot\cdot$	—	14840	15550	—	—
$1/3\text{Fe}^3\text{H}^6\text{O}^6\cdot\cdot$	—	—	10700	—	—

(1) Le sel formé étant insoluble ou peu soluble, la chaleur de neutralisation est augmentée de celle dégagée par la précipitation.

III^e TABLEAU.

Q		2NaHO.Aq. QAq
Acide fluorhydrique.....	2(H.Fl)	32540 c.
— sulfurique.....	H ² SO ⁴	31380
— sélénique.....	H ² SeO ⁴	30390
— hypophosphoreux..	2(H.PO ² H ²)	30320
— sulfureux.....	H ² .SO ²	28970
— métaphosphorique.	2(H.PO ³)	28750
— phosphoreux.....	H ² .PO ² H	28370
— oxalique.....	H ² .C ² O ⁴	28280
— chlorhydrique.....	2(H.Cl)	27480
— bromhydrique.....	2(H.Br)	27500
— iodhydrique.....	2(H.I)	27350
— chlorique.....	2(H.ClO ³)	27520
— azotique.....	2(H.AzO ³)	27360
— hyposulfurique....	H ² .S ² O ⁶	27070
— sélénieux.....	H ² .SeO ³	27020
— chloroplatinique..	H ² .PtCl ⁶	27220
— fluosilicique.....	H ² .SiFl ⁶	26620
— sulfovinique.....	2(H.C ² H ³ SO ⁴)	26930
— formique.....	2(H.CHO ²)	26400
— acétique.....	2(H.C ² H ³ O ²)	26310
— paraphosphorique.	1/2.H ⁴ .P ² O ⁷	26370
— orthophosphorique.	H ² .PO ⁴ H	27080
— orthoarsénique....	H ² .AsO ⁴ H	27580
— citrique.....	2/3(H ³ .C ⁶ H ⁵ O ⁷)	25470
— tartrique.....	H ² .C ⁴ H ⁴ O ⁶	25310
— succinique.....	H ² .C ⁴ H ⁴ O ⁴	24160
— chromique.....	H ² .CrO ⁴	24720
— carbonique.....	H ² .CO ³	20180
— borique.....	H ² .Bo ² O ⁴	20010
— hypochloreux.....	2(H.ClO)	19370
— sulfhydrique.....	2(H.HS)	15480
— cyanhydrique.....	(2H.Cy)	6530
— stannique.....	1/2(H ⁴ .SnO ⁴)	4780
— silicique.....	1/2(H ⁴ .SiO ⁴)	2710

Toutes ces valeurs ne se rapportent qu'à des solutions très-étendues.
Ces résultats conduisent à un grand nombre de rapprochements
théoriques sur lesquels l'auteur se propose de revenir.

Sur les inexactitudes des déterminations thermochimiques
faites par MM. Favre et Silberman à l'aide du calorimètre
à mercure, par M. J. THOMSEN (1).

L'auteur a déjà signalé ces inexactitudes dans un travail anté-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 591 (1871), n° 11.

rieur (1). La suite de ces recherches n'a fait que le confirmer dans ses premières assertions. Les déterminations de MM. Favre et Silbermann faites directement par le calorimètre à mercure accusent toujours un résultat trop fort de 10 à 12 pour cent ; ces inexactitudes ne sont donc pas fortuites, mais inhérentes à l'appareil employé, qui ne peut en conséquence donner des valeurs absolues, mais seulement des résultats comparatifs. L'auteur résume dans un tableau les différences entre les résultats de MM. Favre et Silbermann et les siens. Les premiers sont toujours trop élevés pour la chaleur de neutralisation des bases solubles et trop faibles pour les bases insolubles dans l'eau ; dans le premier cas l'erreur en plus va jusqu'à 12 0/0 ; dans le second cas elle atteint — 20 0/0 ; ce qui résulte de ce que la chaleur de neutralisation a été déterminée indirectement.

D'après MM. Favre et Silbermann, la décomposition du sulfate de magnésie par la potasse produit 3286 calories, et celle du chlorure de sodium 4872, tandis que d'après l'auteur la chaleur dégagée est presque nulle et la température de la solution ne s'élève que de 0°,006 ; d'après le résultat de MM. Favre et Silbermann, cette élévation serait de 0°,228.

L'auteur est arrivé, en suivant des méthodes différentes, à des résultats constants, toujours différents de ceux de MM. Favre et Silbermann. Les différences de chaleur de neutralisation des acides sulfurique et chlorhydrique par la soude, la potasse et l'ammoniaque, par exemple, ont été déterminées par trois méthodes différentes : 1° *neutralisation directe* ; 2° *décomposition des sulfates par le chlorure de baryum* ; 3° *par la méthode des décompositions partielles*.

MÉTHODE.	SOUDE.	POTASSE.	AMMONIAQUE.
1 ^{re}	3890	3784	3608
2 ^e	3872	3832	3704
3 ^e	3852	3804	3608
Moyenne.	3871	3807	3673
Favre et Silbermann.	1364	854	2308

(1) Voir *Bulletin de la Société chimique*, t. XIII, p. 412.

Les bases de la série magnésienne présentent également des différences considérables. Ces différences suffisent pour démontrer les erreurs auxquelles peut conduire l'emploi du calorimètre à mercure.

MÉTHODE.	Magnésia	Oxyde de Mn	Oxyde de Co	Oxyde de Zn	Oxyde de Cu
2°	3512	3512	3424	3608	3496
3°	3522	3584	3588	3588	3544
Moyenne.	3517	3548	3506	3598	3520
Favre et Silbermann.	2440	1680	2812	4296	2608

Dans une note suivante l'auteur relève la critique qu'a portée M. Deville contre ses assertions relatives au calorimètre à mercure. Il maintient, comme on vient de le voir, ses assertions, et les appuie de nouveaux arguments. Il relève enfin le résultat que MM. Troost et Hantefeuille ont obtenu pour la chaleur de décomposition du chlorure de silicium par l'eau; ils ont obtenu le nombre de 81650 calories, tandis que l'auteur est arrivé au nombre 69240. Ici encore il y a une erreur en plus de 12 %.

Influence de la température sur le pouvoir rotatoire moléculaire de quelques substances, par M. C. TUCHSCHMID (1).

L'importance des essais optiques des sucres a engagé l'auteur à faire de nouvelles recherches sur l'influence de la température sur le pouvoir optique du sucre interverti. Il a fait usage de tubes en laiton, analogues à ceux généralement employés, mais disposés de manière à pouvoir être maintenus à une température constante par un manchon en tôle dans lequel circule un courant d'eau. Comme source de lumière, il employait la flamme de sodium, et toutes les indications se rapportent à la raie D de ce métal.

L'auteur a commencé par constater que le pouvoir rotatoire du sucre dextrogyre varie avec la température. Pour le sucre interverti, on a admis jusqu'à présent, d'après Clerget, que 16^{gr},35 de sucre, dissous dans 100 cent. cubes d'eau, produisent sur une longueur de 200 millim. après inversion, une rotation de 44° à gauche, pour la température

(1) *Journal für praktische Chemie*, nouv. série, t. II, p. 235 (1870).

de 0°, et que cette rotation diminue de 0°,5 par chaque degré de température en plus. D'après l'auteur, cette rotation à 0° est égale à 44°,16035 (1), et pour chaque élévation de température de 1° ce pouvoir diminue de 0°,50578. Si S représente la somme des lectures sur 1° saccharimètre avant et après l'inversion, T la température du sucre interverti, et R la teneur centésimale en sucre de canne, on a avec l'appareil Soleil

$$R = \frac{100. S}{44,16035 - 0,50578 T}$$

et avec l'appareil Wild

$$R = \frac{21,7189 S}{31,310 - 0,10985 T}$$

Une solution alcoolique de *camphre* donne la même déviation à 10° et à 40°. Le pouvoir rotatoire du camphre est donc indépendant de la température. Le pouvoir rotatoire de l'*acide tartrique* dextrogyre dépend à la fois de la concentration et de la température. Son pouvoir rotatoire augmente avec la température, et cet accroissement est assez rapide jusqu'à 27°,8, mais il devient plus faible à partir de cette température.

CHIMIE MINÉRALE.

Sur une combinaison d'acide sulfurique et d'acide azotique,
par **M. B. WABER** (2).

En faisant passer lentement des vapeurs d'anhydride sulfurique dans de l'acide azotique au maximum de concentration, exempt de vapeurs nitreuses, et entouré d'eau glacée, de manière à modérer l'élévation de température qui se produit, on voit les parois du ballon se recouvrir de cristaux qui se redissolvent de nouveau lorsqu'on les mouille avec le liquide. Le contenu du ballon devient peu à peu épais et laisse déposer des cristaux, et quelquefois le tout se prend en masse lorsque la température s'est de nouveau abaissée. On dessèche ces cristaux en les plaçant sur une brique, au-dessus d'un vase rempli d'acide sulfurique. Ces cristaux sont incolores et brillants, extrêmement déliquescents. Ils se dissolvent dans l'eau avec élévation de température. Cette solution ne donne qu'une faible coloration jaune avec

(1) Nous donnons ces décimales pour ce qu'elles peuvent valoir. (Réd.)

(2) *Poggendorff's Annalen*, t. CXLII, p. 602 (1871), n° 4.

l'iodure de potassium, lorsque le produit ne s'est pas beaucoup échauffé pendant sa préparation. Les cristaux sont donc exempts d'acide azoteux. Chauffés, ils émettent des vapeurs brunes et donnent un sublimé qui a toutes les allures de la combinaison d'anhydride sulfurique et d'acide azoteux. Soumis à l'analyse, ils ont conduit à la formule $\text{SO}^3\text{Az}^2\text{O}^5 + 3\text{SO}^3\text{H}^2\text{O}$.

Cette combinaison se forme aussi par l'action de l'anhydride sulfurique sur les azotates secs, mais on ne peut pas l'isoler. Son existence démontre la possibilité d'obtenir des combinaisons entre les acides les plus énergiques, et l'auteur cherche à préparer d'autres combinaisons du même ordre. On peut l'envisager comme une combinaison de sulfate d'acide azotique et d'hydrate sulfurique, et sa constitution se compare à celle des cristaux des chambres de plomb, qu'on peut envisager comme renfermant $\text{SO}^3, \text{Az}^2\text{O}^3 + \text{SO}^3\text{H}^2\text{O}$.

Décomposition du trichlorure de phosphore par l'eau,
par M. C. KBAUT (1).

Lorsqu'on laisse tomber goutte à goutte du trichlorure de phosphore dans de l'eau maintenue à 0° en empêchant qu'il ne se réunisse en une couche au fond de l'eau, on obtient une solution à peu près limpide, qui ne laisse déposer en général qu'après plusieurs jours une pellicule de phosphore.

Si au contraire on verse le trichlorure de phosphore dans de l'eau bouillante, il se manifeste une réaction très-vive, accompagnée de lumière et avec production d'un dépôt abondant de phosphore amorphe.

Lorsqu'on distille le trichlorure de phosphore avec un peu d'eau ou avec de l'acide phosphoreux, il se forme de l'acide phosphorique et il se sépare du phosphore, en gouttes rougeâtres. Cette décomposition peut se représenter par l'équation :



Le tribromure de phosphore se comporte comme le trichlorure à l'égard de l'acide phosphoreux; seulement la décomposition paraît ne se produire qu'à une température plus élevée.

Action de l'acide chlorhydrique sur l'acide arsénique,
par M. J. MAYRHOFER (2).

D'après H. Rose, la distillation d'une solution aqueuse concentrée d'acide arsénique avec de l'acide chlorhydrique concentré ne laisse

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLVIII, p. 332. Juin 1871.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLVIII, p. 326. Juin 1871.

passer que vers la fin un peu d'arsenic, en même temps qu'il y a un peu de chlore mis en liberté. On devrait supposer d'après cela que l'acide chlorhydrique arsénifère doit facilement être privé d'arsenic en y ajoutant un peu de peroxyde de manganèse et distillant. Les expériences de l'auteur montrent qu'il n'en est pourtant point ainsi.

Lorsqu'on distille de l'acide chlorhydrique renfermant un peu d'acide arsénieux, les premières portions qui passent renferment presque tout l'arsenic, néanmoins les dernières n'en sont pas exemptes si la proportion d'acide arsénieux était un peu forte.

Si l'on fait d'abord digérer l'acide chlorhydrique, de 1,09 à 1,1 de densité, avec un peu de manganèse; il ne passe que très-peu d'arsenic, mais on en trouve dans toutes les portions de l'acide distillé. L'auteur montre que l'acide arsénique est décomposé par l'acide chlorhydrique, avec dégagement de chlore, et cette décomposition est en rapport avec la concentration de l'acide chlorhydrique. L'acide arsénique sec est déjà décomposé à froid par l'acide chlorhydrique fumant. La décomposition de l'anhydride arsénique est complète lorsqu'on le soumet à froid à l'action d'un courant de gaz acide chlorhydrique sec : il se dégage du chlore et l'on obtient deux couches liquides; la couche inférieure est du chlorure d'arsenic; la couche supérieure, une solution aqueuse de ce chlorure. A -20° , la réaction est la même et le trichlorure d'arsenic ne s'unit pas à une plus grande quantité de chlore.

On débarrasse parfaitement l'acide chlorhydrique de l'arsenic qu'il put renfermer, en le traitant par un courant prolongé d'acide sulfhydrique et filtrant.

Sur la solubilité de la cendre d'os dans l'eau chargée d'acide carbonique, par M. B. WARRINGTON (1).

La cendre d'os du commerce abandonne à l'eau chargée d'acide carbonique beaucoup plus d'acide phosphorique et de chaux que la cendre d'os pure. La première a perdu plus de 11 % de la quantité de ces matières qu'elle renfermait. La seconde, seulement 4,5 %.

Sur l'origine des nitrates dans les eaux potables, par M. Ch. EWIN (2).

L'auteur, frappé de ce fait que certaines sources près de Bath contiennent de l'acide nitrique sans qu'elles aient pu l'emprunter aux couches superficielles, a analysé les terrains d'où ces eaux proviennent

(1) *Journal of the Chemical Society*, t. IX, p. 80.

(2) *Journal of the Chemical Society*, nouv. sér., t. IX, p. 64 (1871).

(oolithe, lias). Ces terrains, et surtout les fossiles qu'ils renferment, contiennent de l'azote. Des fossiles de l'oolithe inférieure en contiennent jusqu'à 0,00076 %. C'est de ce terrain très-riche en fossiles que sortent des eaux renfermant 1 1/2 à 2 grains d'acide nitrique par gallon.

Sur l'absorption des gaz par le charbon,
par **M. J. HUNTER** (1).

Le charbon de noix de coco absorbe facilement les gaz; on a mesuré les volumes V de différents gaz qu'un volume d'un tel charbon absorbe sous la pression P. Voici quelques nombres obtenus :

	P.	V.
Ammoniaque	760	170,7
	1486,5	183,5
	2608,5	209,8
Anhydride carbonique	760	69,7
	1503,3	84,5
	2190,3	86,1
Cyanogène	760	106,7
	1510,6	108,5
	2403,1	109,9

La même variation de pression produit à peu près le même accroissement dans la quantité de gaz absorbé.

Sur quelques periodures inorganiques,
par **M. JOERGENSEN** (2).

L'auteur a déjà décrit quelques-uns de ces periodures (3).

Triiodure de potassium. — Le sulfure de carbone n'enlève que des traces d'iode à une solution d'iodure ioduré de potassium, renferment I² pour KI; l'auteur en conclut que cette solution renferme la combinaison KI³; au contraire, une solution alcoolique d'iodure de potassium enlève l'iode à sa solution dans le sulfure de carbone. Le mercure décolore la solution aqueuse d'iodure ioduré de potassium et donne un dépôt d'iodure mercurieux dont une partie se redissout à l'état d'iodomercurate. Avec la solution alcoolique de KI³, il ne se sépare pas du tout d'iodure mercurieux, s'il n'y a pas d'excès d'iode.

L'iodure cuivreux, insoluble dans l'eau et dans l'alcool, se dissout par une digestion prolongée avec une solution alcoolique d'iode à une température ne dépassant pas 30°. L'eau ne précipite pas d'iodure

(1) *Journal of the Chemical Society*, t. ix, p. 76.

(2) *Journal für praktische Chemie*, t. II, p. 347. Décembre 1870. — *Zeitschrift für Chemie*, t. VIII, p. 403 (1871), n° 13.

(3) Voyez *Bulletin de la Société chimique*, t. XIII, p. 181.

cuvreux de cette solution, ce que fait au contraire une solution alcoolique d'iodure de potassium. La solution brune donne de l'iodure mercurieux lorsqu'on l'agite avec du mercure; la liqueur filtrée est verte et renferme du cupricum et non du cuprosum; elle donne de l'iodure cuivreux par addition de KI. La solution verte laisse déposer par l'évaporation des prismes rouges qui ne sont autres que l'iodomercurate cuivreux décrit par MM. Willm et Caventou (1) et par M. Meusel.

La solution verte, traitée par l'ammoniaque, devient bleue et laisse déposer des cristaux verts qui, séchés à l'abri de la lumière, ont pour composition $4\text{AzH}^3\text{CuI}^2, \text{HgI}^2$.

Tétraiodure de cuprotétrammonium $4\text{AzH}^3, \text{CuI}^2, \text{I}^2$. Précipité cristallin d'un brun noir, formé de tables rhomboïdales de $7\frac{1}{2}$ et 106° , agissant sur la lumière polarisée comme la tourmaline, qu'on obtient en ajoutant un léger excès d'ammoniaque alcoolique à la solution brune chauffée à 30° de l'iodure cuivreux dans la teinture alcoolique d'iode. Ces cristaux bruns, arrosés d'alcool et agités avec du mercure, se transforment en une combinaison bleue cristallisant dans l'alcool ammoniacal en prismes bleus et brillants, après lesquels se déposent quelquefois les prismes verts mentionnés plus haut. Les cristaux bleus renferment



L'eau les décompose. On l'obtient aussi en chauffant le sulfate de cuprotétrammonium avec $2\text{KI}, \text{HgI}^2$ et avec un excès d'iodure de potassium.

Hexaiodure de cuprotétrammonium. — Si l'on mélange des solutions chauffées à 50° de nitrate de cuprotétrammonium et d'iodure ioduré de potassium, on obtient, par le refroidissement de la liqueur filtrée, une masse cristalline brune. Ces cristaux, lavés à l'eau, peuvent être conservés sous l'eau; ils renferment $4\text{AzH}^3\text{CuI}^2, \text{I}^4$.

Hexaiodure de mercure. — Si à une solution de triiodure de potassium, chauffée à 50° , on ajoute une solution aqueuse de bichlorure de mercure en excès, puis de l'eau, on obtient après quelque temps un précipité cristallin brun qui est de l'hexaiodure de mercure HgI^6 , mélangé d'un peu d'iodure HgI^2 , reconnaissable au microscope. Les cristaux bruns forment des tables rhombiques (avec des angles de 66 et 112°) absorbant la lumière polarisée. L'alcool et l'iodure de potassium les décomposent.

(1) *Bulletin de la Société chimique*, t. xii, p. 220.

Cette combinaison est isomorphe avec l'iodure mercurique jaune HgI_2 . On observe le même isomorphisme entre les periodures et l'iodure de cuprotétrammonium $4\text{AzH}_3\text{CuI}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. On obtient ce dernier en tables d'un bleu foncé lorsqu'on ajoute de l'iodure de potassium solide à une solution ammoniacale d'acétate de cuivre.

L'auteur est porté à considérer le biiodure de mercure lui-même comme un periodure Hg_2I_4 . Ainsi, son action sur la lumière polarisée est la même que celle des autres periodures. Il est isomorphe avec le chlorure mercurique, et le serait sans doute avec l'iodure mercurique si l'on connaissait celui-ci cristallisé.

Sur la densité des solutions d'acide bromhydrique et d'acide iodhydrique, par M. A. WRIGHT (1).

Les densités des solutions plus ou moins concentrées d'acide bromhydrique et d'acide iodhydrique dans l'eau à $+15^\circ$ sont consignées dans la table suivante, calculée d'après 12 déterminations.

HBr 0/0.	Densité.	HI 0/0	Densité.
0	1.000	0	1.000
5	1.038	5	1.045
10	1.077	10	1.091
15	1.117	15	1.138
20	1.159	20	1.187
25	1.204	25	1.239
30	1.252	30	1.296
35	1.305	35	1.361
40	1.365	40	1.438
45	1.435	45	1.533
50	1.515	50	1.650
		52	1.700

Sur la réduction de l'acide sulfurique par l'amalgame de zinc, par M. I. WALZ (2).

Si l'on verse sur de l'amalgame de zinc un volume égal d'acide sulfurique pur ($D=1,84$) et qu'on recueille le gaz dégagé, on observe qu'outre l'hydrogène, il renferme bientôt de l'hydrogène sulfuré, et à la fin de la réaction de l'acide sulfureux. La liqueur devient laiteuse par la présence du soufre dû vraisemblablement à la réaction des deux derniers gaz.

(1) *Chemical News*, t. XXIII, p. 242 et 253.

(2) *Chemical News*, t. XXIII, p. 245.

Sur la réduction de l'acide sulfureux par les métaux,
par M. P. SCHWEITZER (1).

Une solution concentrée d'acide sulfureux pur a été traitée par le zinc pur. Elle a jauni (2), puis du soufre s'est déposé et elle est devenue claire, le tout sans dégagement de gaz. Les réactions ont permis de déceler dans la liqueur, de l'acide sulfureux non attaqué, de l'acide hyposulfureux et de l'acide trithionique ; il s'est formé du soufre et une trace de sulfure de zinc ; il n'y avait ni hydrogène sulfuré ni acide sulfurique.

Lorsque la solution d'acide sulfureux est additionnée d'acide chlorhydrique, il se forme en outre un peu d'hydrogène sulfuré. Cette réduction ne paraît pas à l'auteur être due à l'action de l'hydrogène naissant sur SO_2 , car celui mis en liberté par le sodium ou l'aluminium ne fournit pas trace d'hydrogène sulfuré. Ce dernier gaz est plutôt dû à l'action du soufre sur l'hydrogène. Le cadmium agit comme le zinc sur la solution d'acide sulfureux, mais il se forme une forte quantité de sulfure de cadmium insoluble. Au bout de quelques jours la liqueur renferme de l'acide sulfurique.

L'aluminium et le magnésium ne donnent ni hydrogène sulfuré ni soufre. Il se forme de l'acide hyposulfureux, de l'acide trithionique et de l'acide sulfurique.

L'on voit combien toutes ces réactions sont modifiées par la nature du métal et sans doute par la concentration des liqueurs.

Recherches sur les acides sulfazotés, par M. Ad. CLAUS (3).

Dans son dernier mémoire, l'auteur a décrit quelques combinaisons sulfazotées, résultant d'une manière indirecte de l'action de l'acide sulfureux sur l'azotite de potasse ; mais il n'avait pas pu obtenir le produit immédiat de cette réaction. Il croit maintenant être arrivé à un résultat satisfaisant en ajoutant peu à peu à l'azotite de potasse en solution concentrée et neutre, une solution alcoolique d'acide sulfureux. On obtiendrait ainsi un sel ayant pour composition $\text{SO}_2\text{AzO}_2\text{K}$. Néanmoins les recherches sur ce corps ne sont pas terminées. La réaction est très-énergique et l'odeur d'acide sulfureux dis-

(1) *Chemical News*, t. xxiii, p. 293.

(2) Voir à ce sujet le travail de M. Schutzenberger sur l'acide hydrosulfureux. *Bulletin de la Soc. chimique*, t. xii, p. 121 (1869).

(3) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. iv, p. 504 (1871), n° 9.

arait aussitôt après son addition. Finalement on obtient une bouillie cristalline épaisse, formée d'azotite de potasse et du sel cité plus haut. Le sel est soluble dans l'eau froide. Séché, il se décompose déjà à 100°; s'il renferme beaucoup d'azotite, il y a un dégagement considérable de vapeurs rouges, peu de vapeurs sulfuriques, et un résidu de sulfate de potasse; si au contraire on l'a débarrassé en grande partie d'azotite, il y a peu de vapeurs rouges, production de vapeurs sulfuriques, et fusion du produit.

Dissous dans l'eau chaude (à 40°) il donne, après 15 à 20 minutes, des cristaux enchevêtrés de disulphydroxyazoate de potasse. S'il renferme un excès d'azotite, ou si l'on ajoute de l'acide chlorhydrique à la solution, on obtient, en élevant la température, un dégagement tumultueux de bioxyde d'azote; en même temps la solution se charge d'acide sulfurique.

La solution aqueuse du sel $\text{SO}_3\text{AzO}_2\text{K}$ supporte l'ébullition avec la potasse, et la solution ne renferme pas alors d'acide sulfurique. Lorsqu'on le chauffe à 40-50° avec du peroxyde de plomb on obtient une solution violette de trisulfoxyazoate de potasse $\text{AzO}_3\text{SO}_3\text{K}$, qui cristallise en aiguilles jaunes lorsqu'on refroidit la solution à 0°. Cette solution violette est très-instable.

Le mélange salin précédent, chauffé avec de la chaux sodée, ne cède qu'une partie de son azote à l'état d'ammoniaque.

Lorsqu'on ajoute une solution alcoolique à de l'éther azoteux, il n'y a pas de réaction; mais si l'on ajoute de la potasse ou de l'ammoniaque, le liquide s'échauffe et il se sépare des grumeaux cristallins qui se divisent après 24 heures en fines aiguilles brillantes de sels sulfammoniques. L'auteur reviendra sur cette réaction.

Contrairement à ce qui a lieu pour l'azotite d'éthyle, l'azotite d'amyle réagit immédiatement sur l'acide sulfureux, sans l'intervention d'un alcali. C'est ce qu'a déjà observé M. Chapman, d'après qui il se forme du sulfate d'amyle.

**Nouveau mode de formation de l'acide trithionique,
par M. F. HUCK (1).**

Lorsqu'on fait agir le sulfate d'ammoniaque sur le sulfure de manganèse, il se dégage de l'hydrogène sulfuré; cette réaction, qui se produit à froid, donne naissance à une solution renfermant un acide polythionique, du manganèse et de l'ammoniaque. Le sulfure rose de manganèse se transforme en un corps d'un gris violacé, soluble dans

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 446 (1871), n° 8.

l'acide acétique froid, en laissant un résidu noirâtre. La solution possède les caractères des acides polythioniques; elle réduit le permanganate de potasse, transforme par une ébullition prolongée le sulfate de cuivre en sulfure, etc. Les réactions suivantes montrent que l'acide qu'elle renferme est de l'acide trithionique.

Nitrate mercureux: précipité noir permanent; *nitrate mercurique*, précipité noir devenant blanc; *cyanure de mercure*, seulement après un certain temps, un mélange de précipités, noir et jaune; *nitrate d'argent*, précipité blanc, devenant jaune, puis noir.

La quantité d'acide trithionique, ainsi formée, est peu considérable, comme l'auteur l'a constaté en cherchant à le titrer par le permanganate de potasse.

Sur quelques alliages, par M. A. BAUER (1).

L'alliage de plomb et de platine PbPt, décrit antérieurement, s'obtient aisément en fondant du platine avec un léger excès de plomb, sous une couche de borax, et laissant refroidir lentement. On obtient ainsi un culot cristallin rougeâtre, qu'on débarrasse facilement de l'excès de plomb en le pulvérisant et le traitant un instant par l'acide acétique au contact de l'air. La densité de cet alliage est égale à 15,736, la densité calculée étant 14,89; il y a donc eu contraction.

Cet alliage fondu avec un second atome de plomb devient plus blanc et d'une texture cristalline plus fine.

Plomb et mercure Hg^3Pb^2 . On l'obtient en fondant 2 parties de plomb et l'ajoutant à 1 partie de mercure, puis traitant l'amalgame par l'acide acétique et l'acide carbonique aussi longtemps qu'il se forme du sous-acétate de plomb. Cet alliage, qui a la même composition que celui obtenu par les voies ordinaires, est blanc, cristallin et grenu. Densité à 17° = 12,49 (densité calculée = 12,6085; il n'y a donc pas de contraction notable).

Plomb et palladium. Parties égales de plomb et de palladium s'unissent, à l'état de fusion, avec production de lumière. L'alliage solidifié est gris et cassant. Il fut traité par de l'acide acétique et de l'acide carbonique. Dans cette action, il finit par se dissoudre aussi du palladium. En effet, l'oxydure de palladium se dissout dans l'acide acétique bouillant; mais cette solution laisse déposer du palladium réduit par une ébullition prolongée. Cet alliage a pour composition Pd^3Pb ; c'est une poudre cristalline grise; sa densité est égale à 11,255 (densité calculée = 11,255).

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 449 (1871), n° 8.

lée, = 11,65). Employé comme électrode négative, il n'absorbe pas d'hydrogène, comme le fait le palladium.

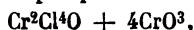
Plomb et or; plomb et argent. Les alliages de ces métaux perdent à peu près tout leur plomb lorsqu'on les soumet à l'action simultanée de l'acide acétique, de l'acide carbonique et de l'air.

Zinc et cuivre. L'auteur cite un échantillon de laiton cristallisé qui renfermait Cu^2Zn .

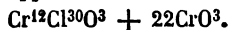
Sur un chromate d'oxychlorure de chrome,
par M. Em. ZETTNOW (1).

L'acide sulfurique concentré se mélange au chlorochromate de potassium sans élévation de température. Si l'on chauffe, il se forme, outre l'anhydride chlorochromique CrO^2Cl^2 , des gouttelettes huileuses brunes, non miscibles à cet anhydride, plus ou moins denses que lui, suivant leur teneur en eau. De plus, il se dégage du chlore. Pour séparer ce nouveau produit, le mieux est de chauffer le mélange au bain-marie et d'y faire passer un courant d'air, de manière à entraîner l'anhydride chlorochromique. On obtient ainsi une masse brune qu'on liquéfie par l'addition d'un peu d'eau, puis on concentre la solution à la température ordinaire; il finit par rester un sirop épais. Cette solution dégage du chlore quand on la chauffe.

Ce produit brun, chauffé au bain-marie, se boursoufle et dégage un peu de chlore; à 170°, il se dessèche en laissant un résidu brun-noir, cassant, difficilement soluble dans l'acide chlorhydrique, plus facilement dans la soude, mais d'une manière incomplète. Chauffé au rouge, il laisse un résidu d'oxyde vert de chrome. Sa composition, qui n'est pas très-constante, répond à peu près à la formule



si l'on fait abstraction de l'eau qu'il contient (20 à 23 %). Un produit obtenu en ajoutant du chlorure de chrome au chlorochromate de potassium, a conduit aux rapports :



Action de l'eau sur le trichlorure d'antimoine,
par M. A. SABANEJEV (2).

La poudre d'algaroth renferme, d'après la plupart des auteurs,



D'après les analogies, il devrait renfermer SbOCl , formule qu'avait

(1) *Poggendorff's Annalen*, t. CXLIII, p. 328 (1871), n° 6.

(2) *Zeitschrift für Chemie*, t. VII, p. 204.

adoptée M. Peligot pour le précipité obtenu à froid. M. Schaeffer a obtenu cet SbOCl cristallisé par l'action de l'alcool sur le chlorure d'antimoine. D'après l'auteur, le trichlorure d'antimoine se dissout dans 1 à 2 molécules d'eau et cristallise, inaltéré, par l'évaporation sur de l'acide sulfurique. Si l'on emploie de 3 à 10 molécules d'eau, on obtient un précipité cristallin; si l'on emploie plus d'eau, le précipité est amorphe, mais si l'on ne dépasse pas 45 molécules, le précipité renferme exactement SbOCl ; mais il faut laver le précipité au sulfure de carbone ou à l'éther, qui dissolvent le trichlorure, sans modifier l'oxychlorure.

Le trichlorure cristallise très-bien dans le sulfure de carbone ou dans le chloroforme; la solution étherée laisse un liquide oléagineux épais. Lorsqu'enfin la quantité d'eau réagissante atteint 50 molécules, le précipité renferme $\text{Sb}^4\text{Cl}^2\text{O}^5$ et devient peu à peu cristallin. Une quantité plus considérable d'eau diminue encore la teneur en chlore, et au microscope le précipité apparaît alors comme un mélange de $\text{Sb}^4\text{Cl}^2\text{O}^5$ et de Sb^2O^3 ,

mais on ne peut jamais transformer l'oxychlorure intégralement en oxyde.

A chaud, même avec de petites quantités d'eau, c'est toujours $\text{Sb}^4\text{Cl}^2\text{O}^5$ qui tend à se produire.

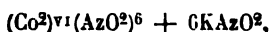
L'oxychlorure SbOCl est amorphe ou cristallin. On l'obtient cristallisé en petits rhomboèdres tronqués sur les arêtes aiguës, en traitant 10 p. de trichlorure par 7 p. d'eau; les cristaux se déposent après plusieurs jours, on les lave à l'éther. On l'obtient amorphe en traitant l'oxychlorure par 3 fois son poids d'eau, filtrant, séchant sur l'acide sulfurique et lavant à l'éther.

L'oxychlorure $\text{Sb}^4\text{Cl}^2\text{O}^5$ cristallise différemment; on l'obtient ainsi en traitant le trichlorure par 30 parties d'eau froide ou par 3 parties d'eau bouillante; dans ce dernier cas, les cristaux sont toujours trop petits pour se prêter à une détermination; ceux obtenus à froid forment des prismes obliques, avec des troncatures sur les arêtes aiguës; ceux obtenus à chaud paraissent appartenir à une autre forme, et ils ont une teinte grisâtre; les premiers se transforment en ceux-ci lorsqu'on les chauffe. L'oxychlorure $\text{Sb}^4\text{Cl}^2\text{O}^5$ paraît donc être dimorphe. Chauffé, il fond sans décomposition et se dédouble ensuite en oxychlorure et oxyde d'antimoine.

D'après l'auteur, enfin, l'oxychlorure obtenu par M. R. Schneider en dissolvant Sb^2O^3 dans SbCl^3 est un mélange, car l'alcool lui enlève SbCl^3 et laisse l'oxychlorure $\text{Sb}^4\text{Cl}^2\text{O}^5$.

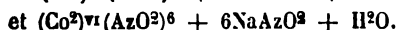
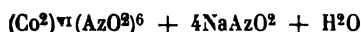
Sur l'amosite cobaltico-potassique et quelques combinaisons analogues, par M. P. SADTLER (1).

L'auteur a cherché à déterminer définitivement la formule très-controversée de ce sel (*sel de Fischer*). Il confirme l'assertion de O. L. Erdmann, d'après laquelle le sel préparé en solution acide est différent de celui obtenu en solution neutre. Le sel obtenu en solution acide est le sel neutre

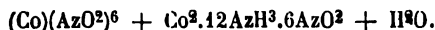


qui peut cristalliser à l'état anhydre ou avec 1, 2, 3 ou 4 molécules d'eau, suivant la concentration des liqueurs. C'est cet état d'hydratation qui fait varier la couleur du sel du jaune clair au vert serin foncé. Le sel que l'on obtient en général est un mélange de ces différents degrés d'hydratation.

L'auteur a obtenu deux sels sodiques, d'une composition analogue ; l'un jaune-brun, l'autre plus pâle ; on les obtient à la fois dans une même solution, et on ne peut les séparer que par précipitation fractionnée. Ces sels renferment :



Si l'on ajoute du chlorure lutécobaltique à la solution d'un de ces sels, on obtient un précipité cristallin jaune, insoluble dans l'eau, qui renferme

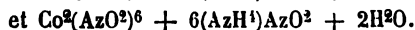


On obtient de même la combinaison roséocobaltique

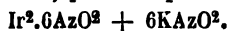


ainsi qu'un sel xanthocobaltique, que l'auteur n'a pas analysé.

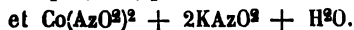
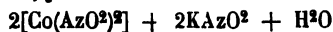
L'auteur a aussi préparé les sels ammoniacaux



Tous ces nitrites doubles sont parfaitement comparables aux cyanures doubles décrits par MM. Gibbs et Genth, et avec les nitrites doubles d'iridium ou de rhodium, par exemple :



En opérant avec des solutions neutres, l'auteur a obtenu deux nitrites cobalto-potassiques, l'un d'un vert foncé, formant des cristaux presque noirs ; l'autre, jaune. Ces sels renferment :



(1) *Zeitschrift für Chemie*, t. VI, p. 385 (1870), n° 13.

Sur les azotites d'iridium, par M. W. GIBBS (1).

L'iridium forme une série de combinaisons hexatomiques présentant une grande analogie avec les azotites de cobalt. Voici les formules empiriques des combinaisons obtenues :

1. $\text{Ir}^{22}(\text{AzO}^2)^{12} \text{K}^6 + 2\text{H}^2\text{O}$
2. $\text{Ir}^{22}(\text{AzO}^2)^{12} \text{Na}^6 + 2\text{H}^2\text{O}$
3. $\text{Ir}^{22}(\text{AzO}^2)^{12} \text{Cl}^2\text{Na}^4 + 2\text{H}^2\text{O}$
4. $\text{Ir}^{22}(\text{AzO}^2)^{12} \text{Co}^2(\text{AzH}^3)^{12}$
5. $\text{Ir}^{22}(\text{AzO}^2)^{12} \text{Co}^2(\text{AzH}^3)^{10}$
6. $\text{Ir}^{22}(\text{AzO}^2)^{12} \text{Hg}^3$
7. $\text{Ir}^{22}(\text{AzO}^2)^{12} \text{H}^6$
8. $\text{Ir}^{22}\text{Cl}^{12} \text{K}^6 + 3[\text{Ir}^{22}(\text{AzO}^2)^{12} \text{K}^6]$.

Les sels 1 et 2 sont bien cristallisés, d'un jaune verdâtre pâle, assez solubles dans l'eau. Le sel 3 est une poudre blanche, ressemblant à la magnésie calcinée, peu soluble. Les sels 4 et 5 sont cristallisés et insolubles. Le sel 6 est une poudre jaune pâle, se fonçant par la chaleur, insoluble dans l'eau. L'acide de la série, le n° 7, forme des aiguilles solubles, jaune pâle. Enfin, le sel 8 déjà décrit par M. Lang constitue une poudre blanche insoluble. Toutes ces combinaisons se distinguent par une grande stabilité.

Action de l'acide sulfureux sur le chlorure platinique,
par M. C. RIBNBAUM (2).

L'auteur a montré précédemment (3) que l'acide sulfureux, en agissant sur le chlorure platinique, le ramène d'abord à l'état de chlorure platinieux, puis qu'un atome de chlore de ce dernier est remplacé par le groupe HSO^3 pour donner un acide $\text{Pt} \begin{Bmatrix} \text{Cl} \\ \text{HSO}^3 \end{Bmatrix}$. Il a étudié quelques nouveaux sels de l'acide produit par l'action de l'acide sulfureux sur le chloroplatinate d'ammoniaque.

Le sel sodique $\text{PtCl.NaSO}^3 + 2\text{AzH}^4\text{Cl} + \text{H}^2\text{O}$ forme une masse cristalline déliquescence.

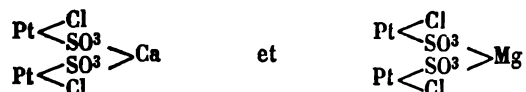
Les sels de calcium et de magnésium obtenus en neutralisant l'acide libre par les carbonates correspondants sont très-déliquescents. Si l'on

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 280 (1871), n° 5.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLIX, p. 116. Juillet 1871.

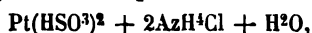
(3) *Bulletin de la Société chimique*, t. XIII, p. 130.

ne considère dans ces sels que le rapport du platine à l'autre métal, on arrive aux formules



Le sel barytique est en groupes mamelonnés formés de lamelles jaune-rouge d'une composition plus complexe, car l'analyse a conduit aux rapports $\text{Pt}^3\text{Cl}^2(\text{SO}_3)^3\text{Ba} + \text{BaCl}^2 + 6\text{AzH}^4\text{Cl} + 3\text{H}^2\text{O}$.

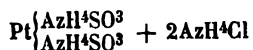
L'auteur avait signalé dans sa première note un acide



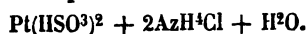
obtenu par l'action du sulfite acide d'ammonium sur le chloroplatinite d'ammonium. Mais il n'a pas pu reproduire ce composé dans les mêmes circonstances.

Le chloroplatinite d'ammonium se dissout dans le bisulfite, et la solution incolore fournit par l'évaporation de beaux prismes qui, redissous dans l'eau, décomposent le carbonate potassique en donnant un sel déliquescent, cristallisé en prismes incolores et brillants, qui ont pour composition $\text{Pt} \begin{array}{c} \text{Cl} \\ \text{KSO}_3 \end{array} + \begin{array}{c} \text{AzH}^4 \\ \text{K} \end{array} \text{SO}_3 + 3\text{H}^2\text{O}$. Ainsi, des deux atomes de chlore du chlorure platineux un seul a été remplacé par HSO_3 .

L'acide chloroplatino-sulfureux $\text{PtCl}(\text{HSO}_3)$ se dissout dans le bisulfite d'ammonium, et l'on obtient par l'évaporation des prismes incolores ressemblant aux précédents, mais renfermant



et représentant par conséquent le sel d'ammonium de l'acide



Ainsi, tandis que par l'action de l'acide sulfureux sur le chlorure platineux on ne peut remplacer qu'un seul atome de chlore par HSO_3 , on peut remplacer les deux par l'action du bisulfite d'ammonium, et les combinaisons obtenues cristallisent soit avec du sel ammoniac, soit avec du sulfite d'ammonium.

Le sel de Litton et Schnedermann, obtenu en neutralisant par le carbonate de sodium la solution jaune verdâtre, résultant de l'action de l'acide sulfureux sur la dissolution du chloroplatinite dans le sulfite d'ammonium, est non le sulfite double $\text{PtSO}_3 + 3\text{Na}^2\text{SO}_3$, mais le sel $\text{Pt}(\text{NaSO}_3)^2 + 2\text{Na}^2\text{SO}_3$.

Ces sels traités par l'acide chlorhydrique concentré donnent des solutions rouges de chlorure platineux.

Sur les métaux de la célite, par M. C. ERK (1).

Séparation du cérium, du lanthane et du didyme. Le cérium pur s'obtient facilement à l'état de sulfate céroso-cérique par la méthode de M. Bunsen; mais la séparation du didyme et du lanthane exempts de cérium est plus difficile. L'auteur a employé la méthode de M. Popp : action d'un courant de chlore sur les sels de cérium, lanthane et didyme en présence d'acétate de soude; le cérium se précipite à l'ébullition à l'état de peroxyde. Si on lave le précipité à l'eau, il diminue, et les eaux de lavage se colorent en jaune; l'addition d'acétate de soude à cette solution en sépare de nouveau le précipité. Celui-ci, qui est peut-être formé d'un acétate basique, est donc soluble dans l'eau et insoluble dans une solution d'acétate de soude; aussi faut-il le laver avec une semblable solution. Le précipité cérrique, redissous dans un acide, est exempt de lanthane et de didyme. Quant à la solution d'où s'est précipité le cérium, les oxydes de didyme et de lanthane qu'on en sépare renferment encore de l'oxyde de cérium, car, après calcination, ils se dissolvent dans les acides avec une coloration jaune. La méthode de M. Popp ne se prête donc pas à la préparation du lanthane et du didyme exempts de cérium, et le précipité cérrique n'est pas un peroxyde, mais un sous-acétate qui sera décrit plus loin.

L'auteur a suivi dans l'extraction des bases de la célite la méthode de M. Bunsen, modifiée par M. Jegel. Seulement, au lieu de calciner les oxalates en présence de magnésie, dont la séparation subséquente est difficile, il les calcine simplement, par petites portions, au contact de l'air, redissout les oxydes produits dans l'acide azotique concentré, chasse l'excès d'acide, et traite le produit par de l'eau bouillante aiguisée d'acide sulfurique, de manière à séparer la majeure partie du cérium à l'état de sulfate céroso-cérique basique. Celui-ci fut lavé à l'eau jusqu'à ce que les eaux de lavage ne fussent plus précipitées par l'acide oxalique. La solution filtrée, ne renfermant plus que peu de cérium, fut de nouveau précipitée par l'acide oxalique, les oxalates calcinés et le résidu traité par de l'acide nitrique très étendu; l'oxyde céroso-cérique ayant été séparé, on précipita de nouveau la solution filtrée par de l'acide oxalique, et on répéta le même traitement jusqu'à ce que le résidu de la calcination des oxalates fût soluble sans résidu dans l'acide nitrique faible.

(1) *Jenaische Zeitschrift*, t. VI, p. 299. — *Zeitschrift für Chemie*, t. VII, p. 109 (1871), n° 4.

(2) *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. III, p. 385.

Séparation du lanthane et du didyme. La méthode par cristallisation, de Mosander, et celle de M. Zschiesche, sont longues et compliquées. L'auteur, guidé par l'analogie du lanthane avec la chaux, espérait pouvoir séparer ce corps à l'état de bicarbonate soluble; mais ce sel ne se produit pas. On arrive à un résultat approximatif en traitant les oxydes par une quantité d'acide sulfureux insuffisante pour les dissoudre; dans ces conditions, l'oxyde de lanthane se dissout avant l'oxyde de didyme; la solution fournit, par l'acide oxalique, un précipité qui, calciné, se transforme en un oxyde clair. On sait que l'oxalate de lanthane donne du carbonate blanc, puis de l'oxyde, tandis que le didyme donne un oxyde brun.

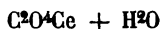
On arrive à de meilleurs résultats par des précipitations fractionnées par l'ammoniaque, méthode déjà indiquée par M. Hermann. On partage en deux parties la solution des oxydes de lanthane et de didyme; on précipite l'une des moitiés par l'ammoniaque, et on met le précipité en digestion avec l'autre moitié dans un endroit chaud pendant un jour. Après ce temps, la solution fournit un précipité d'oxyde beaucoup plus clair, ce qui indique la prédominance du lanthane. On répète la même opération sur la liqueur filtrée, et cela jusqu'à ce que la solution ne présente plus au spectroscope les bandes d'absorption du didyme, dont l'absence est une garantie de pureté du lanthane. On ne possède pas un semblable critérium pour les combinaisons didymiques, et, en l'absence de réaction caractéristique pour le lanthane, il faut avoir recours à un dosage indirect, en déterminant le poids de sulfate fourni par l'oxyde; si ce poids était au-dessous de celui que devrait fournir l'oxyde de didyme, cela serait un indice de la présence du lanthane, et il faudrait en continuer la purification.

Séparation de l'yttria. L'oxyde de didyme obtenu dans ce traitement renferme encore de l'yttria. Pour séparer cette base, on redissout l'oxyde dans l'acide azotique, et on traite la solution par du sulfate de soude, qui fournit avec le didyme un sulfate double insoluble, tandis que le sulfate double de soude et d'yttria est soluble; on répète ce traitement jusqu'à ce que les oxydes séparés fournissent chacun un poids de sulfate correspondant au poids atomique du didyme et de l'yttrium. L'yttria obtenue par l'auteur n'était pas exempte de didyme, ce qui se reconnaissait aisément au spectroscope, ainsi qu'au poids atomique déduit du poids de sulfate et qui était 40 (Bahr et Bunsen ont trouvé 30,85; Delafontaine 32, et Popp 34), si l'on représente l'oxyde par la formule Y_2O . Le poids atomique du lanthane est 90, et celui du didyme 95, si on représente leurs oxydes par LaO et DiO .

Composition des oxydes de cérium. — 1° *Oxyde céroso-cérique.* MM. Bunsen, Rammelsberg, Marignac admettent pour cet oxyde, obtenu par la calcination de l'oxalate, la formule Ce^3O^4 ; M. Hermann lui assigne la formule Ce^2O^3 , et à celui obtenu par la calcination du nitrate ou de l'oxalate dans l'oxygène, Ce^5O^8 . Les expériences de l'auteur sont d'accord avec la formule Ce^3O^4 .

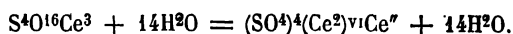
2° *Hydrate cérosocérique.* Il renferme $Ce^3O^4.3H^2O$ comme l'a déjà trouvé M. Rammelsberg (1).

Sur l'eau d'hydratation de l'oxalate de cérium. Suivant M. Rammelsberg, cet oxalate renferme $C^2O^4Ce + 3H^2O$; M. Gibbs est arrivé au même résultat pour le sel séché à 100°. M. Kjerulf indique



sans dire à quelle température le sel a été desséché. D'après l'auteur, ce sel séché à l'air renferme $4H^2O$; séché à 100°, il renferme encore $4H^2O$, qu'on ne peut dégager qu'en décomposant partiellement l'oxalate.

Sulfate céroso-cérique. Ce sel a pour composition :



Sulfate céroso-cérique basique. Ce sel a été préparé en traitant le sulfate neutre par une grande quantité d'eau chaude, recueillant le précipité floconneux et le lavant à l'eau froide; l'auteur lui a trouvé la formule $SO^6HCe^2 + 2H^2O$. Si le lavage du précipité se fait à l'eau bouillante, on le décompose en lui enlevant de l'acide sulfurique.

Nitrate céroso-cérique basique. Ce sel se sépare, comme on sait, à l'état de flocons jaunâtres, lorsqu'on verse une solution concentrée de nitrate neutre dans une grande quantité d'eau chaude additionnée d'un peu d'acide azotique. C'est même un moyen de purification des composés cériques. Ce sel basique renferme, après dessiccation à 110°,



Acétate céroso-cérique basique. Ce composé se forme pendant la séparation du cérium par la méthode de M. Popp. C'est un précipité jaune clair, soluble dans l'eau, insoluble dans une solution d'acétate de soude, se desséchant au-dessus de l'acide sulfurique en une masse rouge-brun, translucide, donnant une poudre jaune de soufre; il est alors moins soluble dans l'eau, et on peut le priver, par lavage, de l'acétate de soude qui l'imprègne. Son analyse conduit à la formule brute $C^4H^7Ce^5O^{10}$.

(1) Pour la discussion et les indications numériques de toutes ces expériences nous devons renvoyer au mémoire très-détaillé de l'auteur.

Recherches électrolytiques. Une solution concentrée de chlorure de cérium, décomposée par une batterie de trois piles Bunsen, donne du chlore au pôle positif et un dépôt d'hydrate céroso-cérique au pôle négatif.

Électrolyse du chlorure de cérium fondu. Le chlorure de cérium, préparé comme le chlorure de magnésium, fut fondu dans un petit creuset de porcelaine et soumis à l'électrolyse. Il se déposa au pôle négatif une petite quantité de cérium métallique, à l'état d'une poudre noire. En même temps il se forme des lamelles rougeâtres d'oxychlorure. En traitant la masse par de l'eau, il se dégage un gaz fétide. Il se produit en outre du gaz chlorhydrique et de l'oxyde céroso-cérique résultant de l'action de l'humidité de l'atmosphère et de l'eau produite par la combustion.

Une solution acide et concentrée de *sulfate céreux* se colore momentanément en jaune au pôle + par suite de la formation du sulfate céroso-cérique. Au pôle — l'électrode de platine se recouvre d'une légère couche de cérium métallique, et il se dépose du sulfate basique floconneux, devenant peu à peu cristallin, $\text{SO}^{\text{H}}\text{Ce}^{\text{C}}$. Avec une solution neutre, les phénomènes sont à peu près les mêmes; mais l'électrolyse est d'abord plus lente jusqu'à ce que la solution se soit acidifiée.

Une solution de *nitrate céreux* reste incolore; au pôle — il se sépare une masse brunâtre et il se forme de l'ammoniaque qui précipite tout le cérium de la dissolution.

Sur un nouveau sel double de thallium,
par M. R.-J. FRISWELL (1).

Dans le but de préparer le platinocyanure de thallium, l'auteur a mélangé des solutions de carbonate de thallium et de platinocyanure de potassium, et a obtenu par le refroidissement de beaux cristaux dichroïques, rouges par transmission, d'un vert bronzé par réflexion. Ces cristaux constituent une combinaison de carbonate et de platinocyanure de thallium $\text{Ti}^{\text{C}}\text{CO}^{\text{C}}.\text{Ti}^{\text{C}}\text{P}^{\text{C}}\text{Cy}^{\text{C}}$.

Les acides en dégagent de l'acide carbonique; l'iodure de potassium le décompose en iodure de thallium, platinocyanure et carbonate de potassium. A peu près insoluble dans l'eau froide, ce sel n'est que peu soluble dans l'eau bouillante; sa solution est incolore et ne présente pas de bandes d'absorption. Vu au microscope, il apparaît en prismes hexagonaux basés. L'auteur considère ce sel comme un sel double moléculaire. M. Franckland au contraire l'envisage comme

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 529 (1871), n° 9.

une combinaison atomique, et le représente par une formule structure dans laquelle le platine relie le cyanure et le carbonate thallium : $\text{Ti}^3(\text{CAz})^4 - \text{Pt} - \text{CO}^3\text{Ti}$.

Recherches sur l'indium, par M. C.-J. BAYER (1).

L'auteur a trouvé dans la précipitation de l'indium par le sulfure de sodium un moyen de purification rapide de ce métal. On dissout le zinc de Freyberg dans une quantité insuffisante d'acide chlorhydrique et on laisse pendant 36 heures la solution avec l'excès de zinc qui en sépare tout l'indium à l'état spongieux ; on le détache du zinc et on le lave à l'eau bouillante, puis on le dissout dans une petite quantité d'acide azotique et on évapore la solution des azotates avec l'acide sulfurique ; on sépare ainsi le sulfate de plomb. On précipite ensuite la solution filtrée par l'ammoniaque en excès, qui redissout le cuivre, le zinc et le cadmium. Quant au précipité, il renferme tout l'indium et le fer, avec des traces de cadmium et de plomb. On le dissout dans une quantité aussi petite que possible d'acide chlorhydrique, on y ajoute un excès de bisulfite de soude et l'on fait bouillir jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'acide sulfureux. Tout l'indium se précipite ainsi à l'état d'une poudre cristalline blanche, parfaitement exempte d'autres métaux ; s'il restait un peu de fer, on opérerait une seconde précipitation. S'il restait un peu de plomb, on redissoudrait le précipité dans de l'acide sulfureux qui laisse le sulfite de plomb insoluble, filtrerait, et on ferait bouillir la solution de manière à reprécipiter le sulfite d'indium.

Ce précipité forme une poudre cristalline blanche, composée de cristaux un peu plus volumineux lorsqu'on laisse évaporer lentement sa solution sulfureuse. Il se dissout facilement dans les acides, en dégageant de l'acide sulfureux. Il ne se décompose qu'à 280° et renferme



Ce sel perd 3HO à 100° et le reste seulement à 260°. A 280° il se décompose de l'acide sulfureux, et au rouge sombre il reste de l'oxyde d'indium grisâtre, par suite de la présence d'un peu d'indium réduit.

L'insolubilité du sulfite d'indium permet de l'utiliser pour la dosage de l'indium, en ayant soin de répéter la précipitation s'il y a beaucoup de fer en présence.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLVIII, p. 372. Juin 1871.

(2) Par suite des recherches de M. Bunsen sur la chaleur spécifique de l'indium, l'équivalent de ce métal est 56,7 et non 37,5 (poids atomique, 113,4 au lieu de 75), et l'oxyde d'indium devient In^2O^3 au lieu de InO . Ed. W.

Dans l'espoir de produire une combinaison analogue avec l'acide azoteux, l'auteur a ajouté de l'azotite de potassium à la solution du chlorure d'indium; par l'ébullition, il se forme un précipité blanc et il se dégage de l'acide azoteux. Le précipité n'est autre chose que de l'hydrate d'indium.

CHIMIE ANALYTIQUE.

Sur le dosage de l'acide carbonique dans les eaux,
par M. C. KNAPP (1).

Lorsque l'on ajoute de l'eau de baryte à des eaux calcaires, dans le but d'y doser l'acide carbonique libre, et qu'on titre ensuite l'excès de baryte par de l'acide oxalique, il peut arriver que les eaux paraissent ne pas renfermer du tout d'acide carbonique libre, et que la quantité d'acide à ajouter soit exactement la même que sans l'intervention de l'eau à essayer. Cela tient évidemment, suivant l'auteur, à ce qu'il se forme du carbonate calcique amorphe qui est soluble dans l'eau. De plus, le carbonate de baryte paraît être modifié par la présence du carbonate de chaux. Tandis que de l'acide carbonique dissous dans l'eau distillée précipite immédiatement l'eau de baryte, l'eau calcaire n'est pas du tout précipitée par une petite quantité d'eau de baryte et n'est précipitée que lorsqu'on emploie un excès de cette dernière.

Afin d'établir directement cette influence de la chaux, 100 cent. cubes d'eau distillée chargée d'acide carbonique furent additionnés de chlorure de baryum et de 5 cent. cubes d'une solution de gypse. Dans cette solution, l'analyse ne décela que 0^{sr},0048 d'acide carbonique par 100 cent. cubes, tandis que l'eau pure chargée d'acide carbonique en accusa 0^{sr},015. Pour les eaux ne renfermant qu'un peu de magnésie, on lève facilement cette difficulté en chauffant après l'addition de baryte; quant aux eaux très-magnésifères, il faut observer les précautions prescrites par Pettenkofer.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLVIII, p. 112. Avril 1871.

**Emploi de l'acide rosolique dans le dosage de l'acide carbonique
par la méthode de Pottenkefer,
par MM. E. SCHULZE et M. MAERKER (1).**

Les auteurs remplacent la teinture de curcuma ou de tournesol l'acide rosolique comme indicateur dans le titrage de l'eau de bain par l'acide oxalique. On mélange 1 partie 1/2 d'acide phénique, 1 partie d'acide oxalique et 1 partie d'acide sulfurique, et on chauffe à 140-145°. On dissout l'acide obtenu dans l'alcool et on neutralise exactement la potasse. C'est cette solution qu'on ajoute à la liqueur à titrer suffit du moindre excès d'acide pour faire passer au jaune la couleur pourpre de cette solution. M. Kubel avait déjà recommandé l'emploi de l'acide rosolique dans le titrage de l'acide sulfurique pour le dosage de l'azote; d'après les auteurs, cet emploi laisse à désirer dans ce cas, l'acide sulfurique est souvent coloré, ce qui gêne pour observer le changement de nuance.

**Sur le dosage de l'acide phosphorique,
par M. W. PARNELL (2).**

L'auteur prouve que le phosphate ammoniaco-magnésien est soluble dans une liqueur ammoniacale contenant un excès de magnésie. On n'a donc pas à tenir compte de la solubilité du précipité, pour le dosage de l'acide phosphorique, lorsque la magnésie est en excès. Le phosphate de soude, comme l'excès de magnésie, diminue considérablement la solubilité du phosphate ammoniaco-magnésien dans les liqueurs ammoniacales. — On recommande d'effectuer la précipitation de ce dernier sel dans les liqueurs ammoniacales assez étendues et bouillantes; dans ce cas le précipité n'entraîne pas de magnésie libre.

Sur le dosage de l'acide phosphorique, par M. MUNBOE (3).

La méthode de l'auteur est un perfectionnement de celle de H. R. On dissout le phosphate dans aussi peu d'acide azotique que possible, on précipite à chaud par du nitrate mercurieux, on y ajoute ensuite un peu de nitrate mercurique, puis de la soude jusqu'à ce qu'il y ait une précipité rouge persistant. La liqueur filtrée ne donne plus d'indice d'acide phosphorique par une solution molybdique. On se précipite, formé de phosphate mercurieux avec un peu d'oxyde de mercure.

(1) *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. VIII, p. 334 (1870).

(2) *Chemical News*, t. XXIII, p. 145.

(3) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 280 (1871), n° 5.

curique; on le détache soigneusement du filtre et, après l'avoir mélangé avec une quantité pesée d'oxyde de cuivre, on le calcine dans un petit creuset de porcelaine en incinérant le filtre par-dessus. On arrose ensuite l'oxyde de quelques gouttes d'acide nitrique et l'on calcine de nouveau jusqu'à ce qu'il ne change plus de poids. L'augmentation de poids du creuset et de l'oxyde de cuivre indique la quantité d'acide phosphorique. On peut ainsi séparer cet acide de toutes les bases, sauf des oxydes de fer et d'urane.

Dosage de l'acide molybdique, par M. T.-M. CHATARD (1).

Le mieux est de peser cet acide à l'état de sel de plomb. On dissout le molybdate dans l'eau, on le précipite à chaud par une solution d'acétate de plomb, on recueille le précipité, qu'on lave d'abord à l'eau pure, puis avec une solution très-étendue d'azotate d'ammoniaque; on calcine et on pèse.

**Dosage de l'acide azotique à l'état d'ammoniaque,
par M. H. HAGER (2).**

L'auteur transforme l'acide azotique en ammoniaque par l'action de la potasse en présence de zinc et de fer. La substance à analyser, privée de sels ammoniacaux, est mélangée avec 8 gr. environ de potasse, 3 gr. de limaille de fer et 6 à 8 gr. de poudre de zinc (pour une quantité d'acide azotique correspondant à 0^{sr},5 environ d'azotate d'argent), dans un ballon de 50 cent. cubes communiquant avec un flacon contenant de l'acide sulfurique titré. Le bouchon du ballon porte un entonnoir à robinet dont le réservoir, de 10 cent. cubes environ de capacité, reçoit de l'alcool à 60° centésimaux. Quand, par l'agitation, on a mélangé les matières solides contenues dans le ballon, on y laisse tomber la moitié de l'alcool. La réaction ne tarde pas à s'établir, et quand elle se ralentit on chauffe. Finalement on laisse tomber le reste de l'alcool et on en distille une partie. Il ne reste alors plus qu'à titrer l'acide.

**Sur le dosage de l'hydrogène sulfuré à côté de l'acide carbonique,
par M. R. FRESSENIUS (3).**

Le sulfate de cuivre partiellement déshydraté peut être utilisé pour fixer l'hydrogène sulfuré dans un mélange de ce gaz avec l'acide car-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 280 (1871, n° 5).

(2) *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. X, p. 334 (1871).

(3) *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. X, p. 75 (1871).

bonique. Ce sel, séché à 100°, n'absorbe que peu d'hydrogène sulfuré mais lorsqu'il est séché à 250° il l'absorbe énergiquement, avec élévation de température; seulement il y a de l'acide sulfureux formé par suite de l'action de l'hydrogène-sulfuré sur l'acide sulfurique mis en liberté. Le sulfate de cuivre séché à 150-160°, et qui renferme en core 1 mol. d'eau, est le plus propre à absorber l'hydrogène sulfuré sans qu'il se produise de réaction secondaire. L'auteur emploie pour cet usage de la pierre ponce imprégnée d'une solution concentrée de sulfate de cuivre, puis desséchée à 150-160°.

Pour la détermination de l'hydrogène sulfuré et de l'acide carbonique dans la soude brute, on décompose un poids connu de celle-ci dans un ballon par de l'acide chlorhydrique, et les gaz qui se dégagent traversent, après dessiccation par du chlorure de calcium, un tube en U renfermant la ponce au sulfate de cuivre et une petite colonne de chlorure de calcium; puis un second tube en U renfermant encore de la ponce au sulfate de cuivre, une couche de peroxyde de plomb (pour absorber le gaz sulfureux s'il s'en est formé), enfin une colonne de chlorure de calcium. L'augmentation de poids de ces tubes donne la quantité d'hydrogène sulfuré. Après le premier dégagement de gaz on porte le mélange à l'ébullition, puis l'on fait passer un courant d'air dans l'appareil.

Sur le dosage des alcalis dans les silicates,
par **M. LAWRENCE SMITH** (1).

Ce procédé est fondé sur l'action de la chaux sur le silicate rouge vif. On prépare du carbonate de chaux pur en précipitant le chlorure de calcium, additionné d'un peu de chaux et filtré, par le carbonate d'ammoniaque. On pèse 1/2 gramme à 1 gramme du silicat à analyser, on le mêle à l'état de poudre fine avec un poids égal de sel ammoniac et l'on broie le mélange avec 4 fois son poids de carbonate de chaux. Cela fait, on l'introduit dans un creuset de platine ordinaire ou mieux dans un long creuset de 95^{mm} de haut, sur 22^{mm} de diamètre à la bouche et 16^{mm} à la base, que l'on place dans une position légèrement inclinée. On chauffe légèrement d'abord les couches supérieures du mélange, puis peu à peu le creuset tout entier. La décomposition du chlorhydrate d'ammoniaque étant complète, ce qui a lieu en 4 ou 5 minutes, on chauffe avec une bonne lampe de Bunsen ou mieux une lampe d'émailleur, mais en évitant de dépasser le rouge vif. Au bout de trois quarts-d'heure à une heure, on laisse

(1) *Chemical News*, t. xxiii, p. 222 et 234.

refroidir, puis l'on détache le contenu du creuset, on lave celui-ci avec soin, ainsi que son couvercle, et on laisse la masse de chaux, partiellement vitrifiée, au contact de l'eau pendant huit heures. On filtre; la liqueur filtrée contient de la chaux, du chlorure de calcium et tous les chlorures alcalins. On les sépare de la façon ordinaire par le carbonate d'ammoniaque.

Sur le dosage du chlore, du brome et de l'iode par la méthode de Carius, par M. D. TOLLENS (1).

Les ampoules de verre que l'on chauffe avec les matières chlorées ou autres, l'azotate d'argent et l'acide nitrique éprouvent une perte de poids qui, pour le verre ordinaire, peut s'élever jusqu'à 30 milligrammes, si l'on chauffe à 220°. Avec le verre de Bohême, cette perte au contraire n'atteint, à la même température maintenue pendant six heures que 1 milligramme. C'est donc le verre de Bohême qu'il faut employer exclusivement à cet usage, si l'on repèse l'ampoule avec le chlorure d'argent.

Sur l'emploi du ferri-cyanure de potassium pour distinguer le manganèse, le cobalt et le nickel, par M. H. ALLEN (2).

On ajoute à une liqueur contenant un des quatre métaux suivants, d'abord du chlorhydrate d'ammoniaque, puis un excès d'ammoniaque, enfin un excès de ferri-cyanure de potassium :

Un précipité brun indique le *manganèse*.

Une coloration rouge foncé, — *cobalt*.

Pas de changement à froid, précipité rouge cuivré à l'ébullition, — *nickel*.

Pas de changement à froid ni à chaud ; précipité blanc par le ferri-cyanure, — *zinc*.

Sur le dosage volumétrique du cuivre dans le laiton, par M. KIRPITSCHOW (3).

Lorsqu'on titre une solution de laiton par le cyanure de potassium ou le sulfure de sodium, on est obligé d'employer une quantité de ces réactifs plus forte que celle qui correspond à la teneur en cuivre. L'auteur a cherché quelle était la limite d'exactitude de cette méthode.

(1) *Zeitschrift für Chemie*, t. VII, p. 252 (1871), n° 8.

(2) *Chemical News*, t. XLIII, p. 290.

(3) *Zeitschrift für Chemie*, t. VII, p. 207.

A une solution de nitrate de cuivre, de composition connue, on ajoute de l'ammoniaque et du carbonate d'ammoniaque, puis du cyanure de potassium jusqu'à coloration rose, et enfin un peu de sulfure de sodium. La moyenne de l'erreur atteint 0,4 % de cuivre; la plus grande divergence a été de 0,6 %.

Influence des sels ammoniacaux. On a trouvé que 1 gramme de sesquicarbonate d'ammonium nécessite l'emploi d'un excès de KCy correspondant à 0,00042 de cuivre; 1 gramme de sulfate et 1 gramme de nitrate en excès correspondent à 0^{sr},00092 et 0^{sr},00082 de cuivre.

Influence du zinc. La présence du zinc nécessite l'épreuve par le sulfure de sodium. Comme une augmentation de la teneur en zinc entraîne l'emploi d'une plus grande quantité d'ammoniaque, les chiffres obtenus sont affectés de ces deux causes d'erreur. L'expérience a montré que le titrage du cuivre en présence du zinc est moins exact quorsque le cuivre est seul. L'erreur est de 1 % sur le cuivre lorsque celui-ci est allié à 30 % de zinc; elle est de 3 % lorsque la quantité de zinc s'élève à 80 ou 90 %. L'influence du zinc est proportionnelle à sa quantité absolue, mais non à sa proportion centésimale. La formule suivante indique la correction à effectuer :

$$(X \text{ quantité de cuivre}) = 1315,7 \frac{A.C}{B} - 31,57.$$

Dans cette formule, A représente en grammes la quantité de cuivre correspondant à un centimètre cube de la solution de cyanure de potassium; B, la quantité de laiton renfermée dans 1 litre de la solution ammoniacale, et C le nombre de cent. cubes de cyanure de potassium nécessaires pour décolorer 100 cent. cubes de la solution ammoniacale. Pour cette correction, l'approximation est de 0,7 %.

Quant au titrage par Na²S, la méthode est aussi exacte pour le lait que pour le cuivre seul; seulement il faut un excès de sulfure de sodium (environ 1,5 %), excès qui est constant et qui ne dépend pas de la teneur en zinc.

Sur l'emploi de l'hypobromite de soude comme réactif,
par M. G. HUEFNER (1).

L'auteur a perfectionné le procédé de dosage d'azote de M. Knop (il l'applique à l'analyse de l'urine et obtient des résultats ne différant entre eux que de 2 dixièmes pour cent. Pour la description de l'app

(1) *Journal für praktische Chemie*, nouv. sér., t. III, p. 1 (1871).

(2) *Répertoire de Chimie pure* (1860), p. 362.

reil dans lequel on fait usage d'hypobromite de soude, nous renvoyons le lecteur au mémoire original.

L'auteur a étudié aussi l'action de l'hypobromite de soude sur différentes substances amidées; les unes abandonnent tout leur azote, d'autres une partie seulement; avec l'urée, on obtient tout l'azote qu'elle renferme; le glyocolle, la leucine, l'acide hippurique, l'acide amidobenzoïque, la tyrosine, la taurine ne fournissent pas d'azote, l'oxamide le cède en entier; la benzamide et la salicylamide n'en abandonnent point; l'acétamide n'est pas décomposée; l'éthylamine, l'aniline, la conicine et la nicotine pas davantage. L'asparagine n'est pas décomposée; l'acide urique perd la moitié de son azote; la cyanamide ne fournit pas même une quantité correspondant à un atome d'azote; la créatine perd les $\frac{2}{3}$ de son azote.

La guanine donne de 1 à 2 cinquièmes de la totalité de son azote; la caféine un peu plus du quart. L'auteur pense que les corps qui perdent de l'azote appartiennent au même type que l'urée. L'acide urique serait alors un composé renfermant deux fois le groupe cyanogène et une fois le groupe glycolyle. La sarcine, la xanthine, la guanine, la théobromine et la caféine renferment des groupes qui les rapprochent également de l'urée.

Les faits observés par l'auteur le conduisent aux conclusions suivantes :

1° Le groupe amide résiste plus à la décomposition lorsqu'il est combiné avec un carbure d'hydrogène que lorsqu'il est uni avec une molécule de carbonyle.

2° L'union du groupe amide et du carbonyle est la plus instable, lorsqu'en même temps deux groupes amides sont unis au même carbonyle.

La présence du cyanogène dans une molécule rend plus difficile l'oxydation des groupes amides.

3° Si un carbure d'hydrogène et un groupe amide sont unis en même temps au même carbonyle, l'oxydation du groupe peut être rendue plus difficile.

Les expériences de l'auteur ont porté aussi sur le sérum du sang et l'albumine. Le premier à l'état frais développe de l'azote avec l'hypobromite renfermant un excès d'alcool; le sérum ne renferme pas trace de sels ammoniacaux et l'azote doit provenir de l'urée ou de composés analogues à celle-ci. L'albumine qui contient le sérum a dû fournir également de l'azote. En effet l'albumine d'œuf de poule fraîche, celle précipitée par l'alcool et la caséine ont laissé dégager lentement de

l'azote; on s'était arrangé en sorte que l'albumine ne renfermât pas de sel ammoniacal. Il semble donc qu'elle contient de la cyanamide ou des groupes amides; un argument qui appuie cette manière de voir, c'est l'expérience déjà connue, dans laquelle on chauffe en tube scellé, à 100° ou à une température supérieure, de la fibrine avec de l'eau pendant plusieurs jours, et dans laquelle il se produit de l'ammoniaque.

Emploi du spectroscope pour la détermination quantitative des matières colorantes, par M. C. VIERORDT (1).

Dans le spectroscope ordinaire, la fente qui donne entrée à la lumière est limitée par deux plaques, l'une fixe, l'autre mobile; l'auteur partage cette dernière en deux demi-plaques mobiles, indépendantes l'une de l'autre, et se mouvant chacune par une vis micrométrique, de manière à pouvoir obtenir simultanément deux faisceaux lumineux d'épaisseur variable. Devant l'une des moitiés de la fente on peut disposer une petite auge en verre destinée à recevoir des liquides. Une autre modification apportée par l'auteur consiste en une disposition adaptée à l'oculaire et ayant pour but de limiter à volonté la portion du spectre que l'on veut examiner. Cette disposition permet d'observer les raies colorées d'une très-faible intensité lumineuse.

Le problème d'analyse quantitative des matières colorantes par le spectre consiste à mesurer l'absorption de la lumière produite dans une région quelconque du spectre par l'interposition d'un corps transparent devant une des moitiés de la fente du spectroscope. Cela se fait aisément en diminuant la seconde moitié de la fente jusqu'à ce que l'intensité lumineuse des deux demi-spectres soit la même. Si l'intensité de cette seconde moitié était trop forte, on la diminuerait par l'interposition d'un verre enfumé. L'égalité d'intensité s'établit très-facilement, et par suite la proportion de lumière absorbée par le corps interposé.

Il doit exister une loi relative aux rapports entre la concentration C d'une solution colorée et son coefficient d'extinction E (tel que l'a défini M. Bunsen dans ses recherches photochimiques).

En effet, le rapport $\frac{C}{E}$ n'est autre que le coefficient d'absorption A de la substance dissoute. Si donc on connaît ce coefficient pour un élément quelconque du spectre d'une matière colorante, la concen-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 327 (1871), n° 6.

tration sera donnée par l'équation $C = A.E$, c'est-à-dire qu'il suffira de multiplier le coefficient A constant pour une même substance par le coefficient d'extinction de la solution indiquée par l'expérience. Le coefficient d'extinction est le logarithme négatif de l'intensité lumineuse après le passage du rayon lumineux à travers une épaisseur de 1 centimètre de la solution.

Pour plus de détails, l'auteur renvoie à un opusculé en voie de publication (1).

Sur le même sujet, par M. H. SCHIFF (2).

La méthode de l'auteur, déjà décrite en 1863, repose sur ce fait que beaucoup de matières colorantes en solution, placées devant la fente du spectroscope, produisent des bandes obscures nettement limitées, ne disparaissant que par une dilution considérable. Les solutions étaient employées sous une épaisseur de 1 centimètre. L'acétate de rosaniline, en solution au $\frac{1}{45.060}$ donne une bande obscure entre les raies D et E; si l'on étend au 200.000^e, cette bande s'affaiblit, mais elle ne disparaît que lorsque la dilution atteint 1 millionième. Pour le nitrate de rosaniline, cette bande apparaît au $\frac{1}{20.000}$, et est encore visible au $\frac{1}{400.000}$.

Le bleu d'aniline, insoluble dans l'eau, donne une bande d'absorption occupant tout le jaune; cette bande apparaît pour une dilution de $\frac{1}{25.000}$ et cesse d'être perceptible au $\frac{1}{300.000}$.

La cyanine (bleu de quinolène) donne au $\frac{1}{12.000}$ une bande entre D et E; à $\frac{1}{500.000}$ de dilution, elle disparaît.

L'auteur a calculé, d'après des observations de Valentin, que la limite pour la matière colorante du sang est au $\frac{1}{1.100.000}$.

On conçoit, d'après ces indications, que l'on puisse par ce moyen arriver à déterminer la richesse d'une matière colorante lorsqu'on connaît son spectre d'absorption. On dissout 1 gramme de matière

(1) M. W. Preyer rappelle, dans une note postérieure (*Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 404), qu'en 1866 déjà il a publié, dans les *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXL, p. 187, des expériences entreprises dans le même but.

La méthode était basée sur la nature de l'absorption de la lumière dans une section du spectre choisie à volonté.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 474 (1871), n° 8.

colorante à essayer dans 1 litre d'eau, et l'on a ainsi une solution millièrme, qu'on peut diluer méthodiquement. La plupart des matières colorantes, sous une épaisseur de 1 centimètre, sont encore sensiblement colorées lorsqu'on atteint la limite de dilution. Mais pour la matière colorante du sang, la solution limite ne présente plus de coloration sensible.

Sur un spectroscope enregistreur, par M. W. HUGGINS (1).

Cet instrument, imaginé d'abord pour l'observation rapide et exacte du spectre des protubérances solaires pendant les éclipses, peut servir à enregistrer toute espèce de raies spectrales sans que l'œil quitte la lunette et sans que le champ soit coupé par la bande lumineuse de l'échelle de Kirchhoff. Il se compose d'un spectroscope ordinaire à lunette oculaire fixe, dans lequel le réticule est mobile et peut être amené par un mouvement de vis à coïncider avec une raie quelconque.

Le réticule mobile est relié par un levier à une aiguille qui se meut sur une carte et qui peut la percer lorsqu'on appuie sur un bouton. En amenant le réticule d'une extrémité à l'autre du spectre, l'aiguille parcourt un espace de plus de deux pouces sur la carte.

Pour observer, on amène successivement chaque raie sous le réticule et chaque fois l'on pousse le bouton. En quelques instants on obtient sur la carte une série de trous qui représentent les lignes du spectre considéré.

On peut, à l'aide de deux boutons et d'une double aiguille, signaler particulièrement, par deux trous, telle ou telle de ces lignes.

Solubilité du sulfure de carbone dans l'alcool, par MM. C. TUCHSCHMID et O. FOLLENIUS (2).

Le sulfure de carbone n'est soluble en toute proportion que dans l'alcool absolu. Pour l'alcool aqueux, il y a un point de saturation qui est en rapport avec la richesse de l'alcool. Les auteurs ont cherché à baser sur ce fait une méthode pour déterminer la richesse d'un alcool. Le point de saturation s'observe facilement en ajoutant, à l'aide d'une burette graduée, le sulfure de carbone à l'alcool ; aussitôt que le point de saturation est atteint, la liqueur devient laiteuse par l'addition d'une goutte de sulfure de carbone. Seulement, pour que les résultats soient comparables, il faut que la température soit la même. La température exerce en effet une grande influence ; ainsi une solu-

(1) *Chemical News*, t. xxiii, p. 98.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. iv, p. 583.

alcoolique de sulfure de carbone saturée à + 15° laisse déposer 1/5, 1/3, 1/2 du sulfure de carbone lorsqu'on la refroidit à + 10°, — 10°, — 12°.

Les auteurs ont construit le tableau suivant, pour la température de 17° :

Degrés centés. de l'alcool.	Alcool employé.	CS ₂ dissous.
98.5	10 ^{cc}	18.20 ^{cc}
98.15	»	13.20
96.95	»	10.00
93.54	»	7.00
91.37	»	5.00
84.12	»	3.00
76.02	»	2.00
...	...	...
48.40	»	0.20
47.90	»	0.00

Ces valeurs forment une courbe dont l'équation est

$$y = \frac{1}{x} \left(S - \frac{c}{x + b} \right)$$

$$\text{d'où} \quad x = \frac{(S - y b) + \sqrt{(S + y b)^2 + 4 y c}}{2 y}$$

dans laquelle les constantes sont $S = 1,065$; $b = 0,58$; $c = 0,592$, et dans laquelle y représente le nombre de centimètres cubes de CS₂ dissous dans 100 d'alcool de x degrés centésimaux.

A l'aide de cette équation, on détermine facilement la richesse d'un alcool fort.

CHIMIE ORGANIQUE.

Sur la constitution de l'acide cyanique, par M. BASAROW (1).

L'auteur a cherché à déterminer si l'acide cyanique renferme
CO.AzH ou CAz.OH.

L'amalgame de sodium, en agissant sur le cyanate de potassium, fournit de la *formiamide* COH.AzH₂; il faut avoir soin de temps en temps de neutraliser la solution par de l'acide chlorhydrique. Cette formation paraît militer en faveur de la formule CO.AzH.

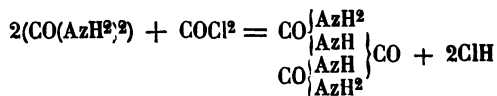
(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 1v, p. 409 (1871), n° 7.

Sur le biuret, par MM. H. HUPPERT et J. DOGIEL (1).

Les auteurs ont annoncé, il y a quelques années (2), qu'ils avaient pu transformer l'éther allophanique en biuret (amide allophanique). Cette transformation a lieu en fondant l'allophanate d'éthyle dans une atmosphère d'ammoniaque; à 205°, il distille de l'alcool. Le rendement en biuret est faible et le produit très-impur, mais il donne facilement la réaction caractéristique du biuret avec la potasse et le sulfate de cuivre. Il n'est pas étonnant que le produit soit très-impur, le biuret commençant à se décomposer à son point de fusion, 190°. Cette réaction ne présente donc qu'un intérêt théorique.

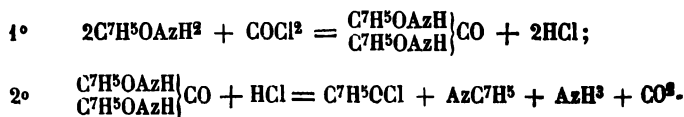
Action de l'oxychlorure de carbone sur quelques amides,
par M. E. SCHMIDT (3).

Lorsqu'on fait agir à 100° le phosgène liquide sur l'urée, on obtient une combinaison que l'auteur nomme *carbonyle-dicarbamide*.



Si l'on chauffe de nouveau ce produit à 160° avec du phosgène, il se transforme en un autre corps que l'auteur pense être de l'acide dicyanique, si le phosgène agit comme sur le biuret. Ce dernier donne en effet à 50° du carbonyle-dibiuret, puis à 100-120° de l'acide cyanurique.

Le phosgène en agissant sur la benzamide à 160-170° donne du chlorure de benzoyle, du benzonitrile, de la cyaphénine, de l'acide carbonique et du sel ammoniac. Seulement l'auteur admet qu'il se forme d'abord de la carbonyle-dibenzamide :



(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. iv, p. 475 (1871), n° 8.

(2) *Bulletin de la Société chimique*, t. x, p. 32 (1868).

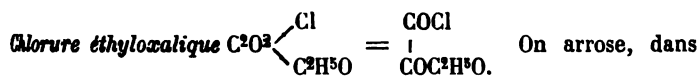
(3) *Zeitschrift für Chemie*, t. vi, p. 400 (1870), n° 13.

**Recherches sur les éthers des alcools et acides polyatomiques,
par M. L. HENRY (1).**

Monochlorures des acides diatomiques et bibasiques. Les acides bibasiques $C^aH^{2a}\begin{cases} CO.OH \\ CO.OH \end{cases}$ peuvent donner théoriquement deux chlorures. On connaît plusieurs bichlorures; celui de succinyle, par ex., $C^2H^4\begin{cases} CO.Cl \\ CO.Cl \end{cases}$.

Les monochlorures ou chlorhydrines $C^aH^{2a}\begin{cases} CO.Cl \\ CO.OH \end{cases}$ ne sont pas connus et il n'y a guère d'espoir de les obtenir, le chlore agissant sur le 2° hydroxyle de manière à donner l'anhydride correspondant. Mais le même obstacle n'existe plus si le 2° groupe hydroxyle est remplacé par un groupe $C^aH^{2a} + ^1O$.

On obtient de semblables produits par l'action de PCl^3 ou de $POCl^3$ sur les éthers salins des acides bibasiques. C'est ainsi que l'auteur a obtenu les chlorures éthylloxalique et éthylsuccinique.



une petite cornue, l'oxalovinate de potassium avec un léger excès d'oxychlorure de phosphore. La réaction terminée, on chauffe au bain d'huile. La majeure partie du produit passe de 125 à 140°. Le chlorure éthylloxalique ou d'oxéthyle-oxalyle est un liquide mobile, fumant à l'air, bouillant à 140°, d'une odeur suffocante. Densité à 16° = 1,2160. Densité de vapeur prise à 185° = 4,68; densité théorique = 4,71. Il se transforme peu à peu à l'air en une masse solide qui est de l'acide oxalique. L'eau le décompose rapidement, ainsi que l'alcool, qui le transforme en oxalate d'éthyle.

L'ammoniaque réagit énergiquement sur ce chlorure en produisant de l'oxamate d'éthyle; avec l'aniline, on obtient du phényloxamate d'éthyle qui est un produit cristallisé.

L'existence de ce composé présente non-seulement un intérêt théorique, mais elle peut devenir la source de réactions synthétiques, et l'auteur mentionne quelques-unes des réactions auxquelles il peut donner naissance.

L'auteur a l'espoir en outre d'arriver au chlorure d'oxalyle $C^2O^2Cl^2$, et il croit avoir obtenu le chlorure de formyle $COHCl$ à l'état d'un liquide très-volatil et se dédoublant très-facilement en CO et HCl .

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 598 (1871), n° 11.

Sur les phosphines méthyliques, primaire et secondaire,
par **M. A. W. HOFMANN** (1).

L'hydrogène phosphoré naissant réagit sur les iodures alcooliques, aussi rapidement que l'ammoniaque, et les phosphines produites sont beaucoup plus faciles à séparer que les amines. Pour obtenir les phosphines méthyliques, on chauffe 2 mol. d'iodure de phosphonium, 2 mol. d'iodure de méthyle et 1 mol. d'oxyde de zinc. On peut mettre sans danger 70 à 80 gr. de ce mélange dans des tubes de 100 à 150 c. On ajoute d'abord l'iodure de phosphonium, puis l'oxyde de zinc que l'on comprime un peu pour que l'iodure de méthyle qu'on verse en dernier lieu n'arrive que lentement au contact de l'iodure de phosphonium, et qu'on ait ainsi le temps de fermer le tube. Avant de chauffer celui-ci, il faut secouer vivement pour opérer le mélange. La réaction est terminée après 6 à 8 heures au bain-marie. A l'ouverture des tubes, il se dégage toujours de l'hydrogène phosphoré.

Le produit de la réaction ne renferme que les iodures des phosphines primaire et secondaire, combinées avec l'iodure de zinc. On introduit ce produit dans un ballon portant un entonnoir à robinet et communiquant d'une part avec un appareil d'hydrogène sec, d'autre part avec un serpentín refroidi à -25° (glace et CaCl_2), dont il est séparé par un tube desséchant renfermant de la chaux. Le serpentín lui-même est adapté à un ballon également refroidi et terminé par un tube plongeant dans du mercure, de manière à augmenter la pression et à faciliter ainsi la condensation des produits. Enfin, les gaz qui traversent le mercure se rendent, après avoir traversé un flacon vide, dans une fiole contenant de l'acide iodhydrique concentré.

Quand tout l'appareil est rempli d'hydrogène, on fait arriver de l'eau sur le mélange d'iodures. La réaction de l'eau est immédiate et les bases phosphorées se dégagent avec effervescence. La méthylphosphine se condense en un liquide limpide. Pour en chasser les dernières parties, on chauffe légèrement le ballon à réaction jusqu'à ce que tout soit dissous.

La méthylphosphine ne peut se conserver que dans des tubes scellés; il vaut mieux la transformer en iodure, en la recevant dans de l'acide iodhydrique; on peut aussi la conserver en solution éthérée.

La solution du ballon à réaction se prend par le refroidissement en une masse cristalline formée de longues aiguilles, blanches et brillantes, qui constituent l'iodure double de zinc et de diméthylphosphine.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 605 (1871), n° 11.

nium. La diméthylphosphine est mise en liberté par l'action de la soude, en employant l'appareil précédent, et se contentant de refroidir à 0°. Lorsqu'on ajoute la soude, la diméthylphosphine se sépare à l'état d'une couche liquide qui disparaît entièrement à 100°.

Méthylphosphine $\text{CH}_3\text{P} = \text{P} \begin{cases} \text{CH}_3 \\ \text{H} \end{cases}$. C'est un gaz incolore, d'une odeur

affreuse, se condensant en un liquide surnageant l'eau et bouillant à -14° sous une pression de 758^{mm},5. Sous une pression de 134 atm. la condensation a lieu à 0°; elle se fait à 10° sous une pression de 242 atm., et à 20° sous une pression de 4 à 4 1/2 atm. Sa densité a été trouvée égale à 24,35; la densité théorique, rapportée à l'hydrogène, est 24.

La méthylphosphine est à peu près insoluble dans l'eau; l'alcool à 95 cent. en absorbe 20 vol. à 0°; l'éther à 0°, 70 volumes. Elle est très-avide d'oxygène; mélangée d'air, elle forme des fumées blanches, mais ne fait pas explosion à la température ordinaire. Si le mélange a lieu en présence de l'eau, celle-ci absorbe tout le gaz. Le produit de l'action de l'air n'a pas encore été étudié; il est probable qu'il est analogue à celui que fournit la triméthylphosphine. La combustion de la méthylphosphine dans l'air peut s'effectuer par le contact d'une baguette de verre chauffée au rouge sombre. L'eau bouillante ne l'altère pas. Elle s'enflamme au contact du chlore, du brome et de l'acide azotique.

La méthylphosphine forme des sels bien définis qui, tous, sont décomposés par l'eau, et qui blanchissent les matières colorantes comme le chlore. Cette action décolorante n'est pas partagée par la base libre.

Chlorhydrate $(\text{CH}_3)_2\text{P} \cdot \text{HCl} = \text{CH}_3\text{PCl}$. La méthylphosphine est absorbée par l'acide chlorhydrique en solution concentrée, sans fournir de cristaux. Mais si l'on mélange les deux corps à l'état gazeux, il se condense des lamelles quadrangulaires. On obtient de même ces cristaux lorsqu'on fait agir la méthylphosphine sur certains chlorures organiques. Ce chlorhydrate est très-volatil. Il forme un chloroplatinate en cristaux d'un rouge orangé.

Iodhydrate $\text{CH}_3\text{H}_2\text{P} \cdot \text{HI}$ cristallise facilement et peut être purifié par lavages à l'éther, expression et sublimation dans un courant d'hydrogène sec.

L'acide sulfurique absorbe la méthylphosphine sans l'altérer, et l'abandonne de nouveau par l'addition d'eau.

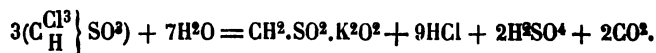
Le *sulfite* est une masse blanche, non cristalline, obtenue par le mélange des gaz sur le mercure. La méthylphosphine ne se combine, dans ces circonstances, ni à l'acide carbonique ni à l'hydrogène sulfuré.

Diméthylphosphine $C^2H^7P = P \begin{Bmatrix} (CH^3)^2 \\ H \end{Bmatrix}$. Liquide incolore, plus léger que l'eau et insoluble dans ce liquide. Il bout à 25°, température d'ébullition de son isomère l'éthylphosphine. La diméthylphosphine est beaucoup plus oxydable que la méthylphosphine, car elle s'enflamme au contact de l'air. De petites quantités d'air restant mélangées à de l'hydrogène suffisent pour produire avec elle des fumées blanches. Aussi peut-elle donner lieu, pendant sa préparation, à des explosions qui ne sont pas sans danger.

Elle se combine facilement aux acides et ses sels sont tous très-solubles; le chloroplatinate est cristallisable et a été analysé. Elle s'unit aussi au soufre et au sulfure de carbone, formant des combinaisons non encore étudiées, mais qui sont différentes de celles que fournit la triméthylphosphine.

Sur un produit de décomposition de l'acide chlorométhylsulfureux, par M. M. JAZUKOWITSCH (1).

Lorsqu'on prépare le trichlorométhylsulfite de potassium, en décomposant le chlorure correspondant par la potasse, il se forme toujours un sel très-peu soluble qui reste comme résidu lorsqu'on fait recristalliser le trichlorométhylsulfite. Ce sel, peu soluble dans l'eau, est insoluble dans l'alcool à 85 cent. Sa solution aqueuse est neutre et l'abandonne en croûtes cristallines anhydres. Ce sel est jaunâtre, il se décompose par la chaleur (au-dessus de 150°) en laissant un mélange de charbon, de sulfite et de sulfure de potassium. Il donne un précipité avec le chlorure de baryum, mais non avec le nitrate d'argent. Son analyse a conduit à la formule $CH^2.SO^2.K^2O^2$. Il se forme, ainsi que l'auteur l'a constaté directement, par l'action d'un excès de potasse sur l'acide trichlorométhylsulfureux :



L'acide $CH^2.SO^2.H^2O^2$, qui est peut-être un homologue de l'acide iséthionique, ne paraît pas exister à l'état de liberté.

(1) *Zeitschrift für Chemie*, t. VII, p. 235 (1871), n° 8.

Sur la formation de l'acide méthyliséthionique,
 par MM. E. ERLÉNMEYER et F. CARL (1).

Il se forme de l'acide méthyliséthionique par la combinaison de l'oxyde de propylène (oxyde d'éthylène méthylé) avec un bisulfite alcalin; les auteurs étudient l'action de l'anhydride sulfurique sur l'alcool pseudopropylique pour voir s'il se produit le même acide ou son homère.

Sur les combinaisons de l'acétate de soude avec l'eau,
 par M. Em. ZETZNOFF (2).

Lorsqu'on fond dans un ballon l'acétate de soude du commerce $\text{CH}_3\text{NaO}^2 + 3\text{H}_2\text{O}$, il devient semi-fluide à 59° , liquide entre 77 et 78° , et commence à bouillir à 120° . Si on le chauffe jusqu'à ce que le thermomètre marque 123° , qu'on ferme ensuite le ballon avec un tampon de coton et qu'on laisse refroidir, il se produit une bouillie cristalline, en même temps que le thermomètre remonte à 45° . Ces cristaux, privés d'eau mère par décantation, renferment 35,33 à 35,66 % d'eau, ou $2\text{C}_2\text{H}_3\text{NaO}^2 + 5\text{H}_2\text{O}$. En modifiant les conditions de cette expérience et analysant soit les premiers cristaux, soit ceux qui se forment dans l'eau mère, l'auteur a pu constater en outre la formation des hydrates $\text{CH}_3\text{NaO}^2 + \text{H}_2\text{O}$ et $4\text{C}_2\text{H}_3\text{NaO}^2 + 9\text{H}_2\text{O}$.

Sur l'électrolyse des dérivés de substitution de l'acide acétique,
 par M. G.-E. MOORE (3).

Par l'électrolyse de l'acide acétique, M. Kolbe a obtenu un radical qu'il a regardé comme identique avec le méthyle. Les dérivés par substitution de l'acide acétique devraient donner le radical substitué correspondant; ainsi l'acide cyanacétique devrait donner le cyan-méthyle $\text{H}^2(\text{CAz})\text{C}$.

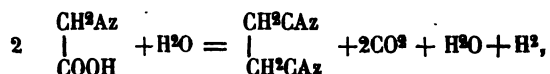
Du cyanacétate de potassium, en solution neutre et concentrée, fut soumis à l'action d'un courant de six éléments Bunsen. Au pôle positif, il se dégagea un gaz presque entièrement absorbable par la potasse; la partie non absorbable paraît être de l'azote. Le liquide acide contenu dans le compartiment positif fut agité avec de l'éther, et la solution étherée distillée au bain marie. L'éther laissa ainsi un résidu déliquescant, acide, qui fut redissous dans de l'éther. Cette solution, neutralisée

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLVIII, p. 260 (1871).

(2) *Poggendorff's Annalen*, t. CXLII, p. 306 (1871), n° 2.

(3) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 519 (1871), n° 9.

par la potasse, filtrée et distillée, laissa un résidu solide, brunâtre ayant l'apparence cristalline et le point de fusion, 37°8, du cyanure d'éthylène $C^2H^4(CAz)^2$. La décomposition a donc lieu suivant l'équation



et conformément à celle de l'acide acétique, qui donne $(CH^3)^2$.

L'auteur se propose d'étendre ces recherches aux dérivés bisubstitués de l'acide acétique.

Sur l'acide acétone-sulfureux, par M. C. BENDER (1).

L'acide acétone-sulfureux, séparé de son sel calcique par de l'acide sulfurique étendu, fut transformé en sel de plomb, et celui-ci composé par l'acide sulhydrique; on obtint ainsi un sirop incristallisable qui, neutralisé par les différentes bases, fournit les sels suivants :

Acétone-sulfite de baryum $(CH^3.CO.CH^2SO^2)^2Ba + H^2O$. Lamelles blanches et incolores, perdant leur eau à 100°.

Acétone-sulfite de plomb $(CH^3.CO.CH^2SO^2)^2Pb + H^2O$. Lamelles incolores, solubles, à réaction acide, fusibles à 140° et se décomposent à 170°. Le sel mercurique forme des lamelles incolores et insolubles.

Acétone-sulfite de cuivre $3(CH^3.CO.CH^2SO^2)^2Cu + 4H^2O$. Lamelles blanches, d'un vert bleuâtre, à réaction acide.

La potasse ne décompose pas l'acide acétone-sulfureux, comme l'avait d'abord annoncé l'auteur.

L'acétone-sulfite de potassium sec, chauffé avec du cyanure de potassium, fournit un sublimé cristallin soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool et dans l'éther, pour lequel le dosage d'azote conduit à la formule $CH^3.CO.CH^2.CAz$.

L'auteur espère, par ce cyanure, arriver à un homologue de l'acide pyruvique, $CH^3.CO.CH^2.COOH$.

Action du chlore sur le chlorure d'éthyle, par M. W. STAEDEL (2).

L'auteur a préparé environ 5 kilogrammes de dérivés chlorés du chlorure d'éthyle en se mettant dans les conditions nécessaires pour obtenir surtout les produits les moins chlorés. Les cinquante à soixante centièmes du produit passèrent au-dessous de 90°, et

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 517 (1871), n° 9.

(2) *Zeitschrift für Chemie*, t. VII, p. 197 (1871), n° 7.

portion fut soumise à un grand nombre de distillations fractionnées qui démontrèrent l'absence de chlorure d'éthylène; l'auteur a pu isoler du chlorure d'éthyle monochloré, bouillant à 62°, et de grandes quantités de chlorure bichloré, bouillant à 74°,5. Une faible portion seulement passa de 75 à 100°, et elle ne renfermait pas de chlorure d'éthylène. Ces résultats sont en contradiction avec ceux de MM. Geuther et Stapff.

Sur l'acide éthyldiacétique et quelques-uns de ses dérivés,
par M. A. GEUTHER (1).

Préparation de l'acide éthyldiacétique. Voici les proportions que recommande l'auteur et qui ont l'avantage de ne pas donner de produits résineux, car l'éther acétique se trouvant en grand excès, on n'a pas besoin de chauffer beaucoup pour amener la dissolution de tout le sodium. On dissout 60 grammes de sodium dans 2 kilogrammes d'éther acétique; on obtient ainsi 165 grammes d'acide, ce qui répond presque théoriquement à la quantité de sodium employée.

Action de PCl_5 . En ajoutant 330 grammes de perchlorure de phosphore en poudre à 100 grammes d'acide éthyldiacétique contenu dans un ballon spacieux, on obtient une réaction tranquille, qu'on termine en chauffant doucement; il se dégage des gaz formés d'acide carbonique et de chlorure d'éthyle. Il ne se produit pas de chlorure d'acétyle. Le produit de la réaction, soumis à la distillation, passe de 110 à 160°; les premières portions contiennent principalement de l'oxychlorure de phosphore. L'auteur a traité le produit brut de la réaction par de l'eau et soumis le tout à la distillation. Il a obtenu ainsi un produit oléagineux distillant facilement avec l'eau, puis un produit cristallisable distillant aussi avec la vapeur d'eau, mais plus difficilement; enfin le résidu renferme un corps qui ne distille que très-peu avec l'eau. Les deux premiers se séparent nettement l'un de l'autre par de nouvelles distillations avec l'eau. Le produit oléagineux, qui est neutre, s'obtient tout à fait exempt du produit cristallisé, qui est un acide; en distillant avec de l'eau après avoir saturé par du carbonate de soude, le sel sodique qui reste fournit l'acide à la distillation lorsqu'on le sursature de nouveau par l'acide sulfurique. Quant au dernier produit, qui n'est presque pas volatil avec la vapeur d'eau, et qui est également un acide, on le sépare de l'acide phosphorique qui l'accompagne dans le résidu, en neutralisant par du carbonate de

(1) *Jenaische Zeitschrift*, t. VI, p. 560. — *Zeitschrift für Chemie*, t. VII, p. 237 (1871), n° 8.

soude, filtrant, évaporant à sec et reprenant par de l'alcool qui dissout le nouveau sel de soude et laisse le phosphate ainsi que le chlorure. On évapore la solution alcoolique, on reprend par l'eau, on sature par l'acide sulfurique, et, après avoir distillé quelque temps avec la vapeur d'eau pour séparer ce qui peut rester des premiers produits, on laisse refroidir et l'on agite avec de l'éther qui dissout l'acide et l'abandonne par évaporation à l'état d'une huile brune qui se concrète en une masse cristalline. On purifie cet acide en le redissolvant dans l'eau, décolorant par le charbon et faisant cristalliser par évaporation lente; les dernières eaux mères refusent de cristalliser et renferment un acide oléagineux.

L'acide distillant avec la vapeur d'eau est de l'*acide monochloroquarténylique*; il a la même composition que l'acide cristallisable non volatil avec la vapeur d'eau et que l'auteur nomme *acide chlorotétracrylique*.

Acide monochloroquarténylique. C'est l'acide monochlorocrotonique décrit par M. Frélich (1).

Acide chlorotétracrylique, $C^4H^5ClO^2$. Il forme de longues aiguilles monocliniques, incolores et très-réfringentes, fusibles à 94° et distillant à 206 à 211° en se décomposant. Il se dissout à 19° dans 35,2 p. d'eau. La potasse bouillante le transforme en *acide tétrolique*.

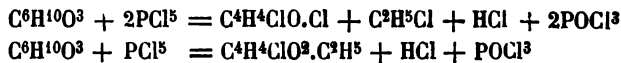
Sel de sodium, $2(C^4H^4ClO^2Na) + H^2O$. Lamelles brillantes très-solubles dans l'eau et dans l'alcool.

Sel de baryum, $(C^4H^4ClO^2)^2Ba$. Octaèdres rhomboïdaux solubles dans 2,2 p. d'eau à 18° . Donne avec le nitrate d'argent un précipité cristallin.

Sel de cuivre, $(C^4H^4ClO^2)^2Cu + H^2O$. Petits cristaux bleus.

L'éther $C^4H^4ClO^2.C^2H^5$ est un liquide très-réfringent, d'une odeur aromatique, distillant à 184° ; sa densité à $16^\circ 5$ est égale à 1,111.

Produit oléagineux. C'est un liquide plus dense que l'eau, distillant après dessiccation de 155 à 200° . Il est formé pour la plus grande partie d'éther chloroquarténylique bouillant à $161^\circ 4$ et d'éther chlorotétracrylique bouillant à 184° ; mais il renferme en outre une combinaison qui ne distille pas sans décomposition et qui résulte évidemment d'une décomposition des produits principaux de la réaction, que l'auteur représente par les deux équations :



(1) *Bulletin de la Société chimique*, t. xii, p. 360. — Voyez aussi Geuther et Frélich, t. xiii, p. 523.

Des deux acides métamères $C^4H^4ClO.OH$ c'est l'acide chloroquarténylique qui est le plus abondant; c'est aussi le plus stable.

Acide quarténylique, $C^4H^6O^2$. Il s'obtient à l'état de sel de soude par l'action de l'amalgame de sodium sur la solution aqueuse du chloroquarténylate de sodium. Le sel sodique, décomposé par l'acide sulfurique, fournit l'acide libre, qui peut être séparé par agitation avec de l'éther pur, dessiccation de la solution éthérée et distillation de l'éther.

L'acide quarténylique est une huile incolore, d'une odeur butyrique pénétrante, ne se solidifiant pas à -15° et soluble en toute proportion dans l'eau. Il bout à 171.9° (corrigé). Densité à $25^\circ = 1,018$.

Le sel de sodium forme des cristaux déliquescents. Le sel de baryum $(C^4H^5O^2)^2Ba + 2H^2O$ est en petits cristaux très-solubles; le sel de calcium cristallise en aiguilles groupées concentriquement, très-solubles et renfermant $2H^2O$. Le sel de plomb, avec H^2O , forme une masse feutrée formée d'aiguilles nacrées, fusible à 69° . Le sel d'argent est un précipité flocculeux, noircissant rapidement. L'éther quarténylique $C^4H^5O^2.C^2H^5$ est un liquide incolore, bouillant à 136° (corrigé). Densité à $19^\circ = 0,927$.

La fusion avec la potasse transforme l'acide quarténylique en acide acétique :

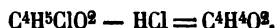


Il se comporte dans ce cas comme son métamère tétracrylique, tandis que son autre métamère, l'acide méthacrylique, donne les acides formique et propionique.

Acide tétracrylique (crotonique solide) $C^4H^6O^2$. On l'obtient par l'action de l'amalgame de sodium sur l'acide chloré, en opérant comme pour l'acide quarténylique. Il cristallise en aiguilles incolores, fusibles à 70.5° et se concrétant à 78° ; mais par recristallisation dans l'eau, il se présente en tables volumineuses, monocliniques, fusibles à 71.5° , ce qui concorde avec le point de fusion de l'acide désigné sous le nom d'acide crotonique solide et dérivé du cyanure d'allyle. Les cristaux qui se déposent après fondent seulement à 81° , ce qui tient à la présence d'un acide plus riche en carbone. L'acide tétracrylique fusible à 71° bout à 187.4° .

Acide tétroléique $C^4H^4O^2$. Il se forme par la décomposition du chlorotétracrylate d'éthyle par la potasse alcoolique en excès. On peut pour cela employer le liquide oléagineux brut obtenu par l'action de PCl^5 sur l'acide éthylidiacétique. Après avoir distillé l'alcool, on sature le résidu par de l'acide sulfurique étendu et on distille de manière à séparer l'acide chloroquarténylique. Le résidu acide, agité avec de l'éther pur,

lui cède l'acide tétrolique, qui, après dessiccation de la solution étherée et distillation de l'éther, reste à l'état d'une masse cristalline brune qu'on fait recristalliser dans l'eau, d'où l'acide tétrolique se dépose en tables rhomboïdales transparentes, très-solubles et déliquescentes à l'air humide. Il est également très-soluble dans l'alcool et dans l'éther. Sec, il fond à 76°5 et se concrète à 70°5. Il bout à 203° (corrigé) et distille sans décomposition. Il est formé d'après l'équation :



L'acide tétrolique lui-même est décomposé à la longue par la potasse : $C^4H^4O^2 + H^2O = CO^2 + C^3H^6O$.

Ethylidiacétamide et action de AzH^3 sur l'éthylidiacétate d'éthyle. L'ammoniaque concentrée agit à froid sur l'éther éthylidiacétique en produisant une *amide soluble* $C^6H^{11}AzO^2$ (fixation de AzH^3 et séparation de C^2H^6O) et une *amide insoluble* $C^8H^{15}AzO^2$ (fixation de AzH^3 et séparation de H^2O) (1). La première est l'amide de l'acide éthylidiacétique et la seconde peut être envisagée soit comme celle de l'acide diéthylidiacétique, soit comme l'éthylamide de l'acide éthylidiacétique. D'après l'expérience de l'auteur, c'est la première manière de voir qui est la mieux fondée.

Sur le cyanure d'allyle ou crotonitrile,

par MM. A. RINNE et B. TOLLENS (2).

Lorsqu'on chauffe à 100° du chlorure d'allyle avec du cyanure de potassium en dissolution dans l'alcool allylique, on obtient une très-petite quantité d'un liquide à odeur de moutarde très-pénétrante, bouillant à 95-96°, et pour lequel l'analyse a conduit à la formule $C^3H^5.CAz + 3C^2H^6O$, qui représente une combinaison de cyanure d'allyle et d'alcool allylique, analogue à celle d'alcool et de propionitrile décrite par M. A. Gautier. Cette combinaison, chauffée à 130° avec HCl, donne une huile épaisse et du sel ammoniac.

L'iodure d'allyle, chauffé avec du cyanure de potassium sans alcool allylique à 110°, fournit un liquide brun, d'une odeur désagréable, incolore après distillation. Ce liquide se partage par la distillation, en cyanure d'allyle de Lieke passant de 70 à 100° (3), et en produits passant principalement à 119°. Ce qui distille en dernier lieu, de 120 à 125°, cristallise dans le tube à distillation.

(1) *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. vi, p. 224.

(2) *Zeitschrift für Chemie*, t. vi, p. 401 (1870), n° 13. — *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. cxx, p. 107. Juillet 1871.

(3) *Répertoire de Chimie pure*, t. ii, p. 123 (1860).

La portion bouillant à 115-119°, agitée avec quelques gouttes d'acide azotique, puis avec du carbonate de chaux, distille de 116-118° et possède toutes les propriétés de cyanure d'allyle de MM. Will et Kœrner. Comme lui, il fournit par l'action de la potasse alcoolique le même acide crotonique fusible à 71°. On a donc pour la constitution du cyanure d'allyle et de l'acide crotonique qui en dérive les formules de structure :



**Transformation de la dichlorhydrine bouillant à 174°
en celle bouillant à 182°,
par MM. H. HUEBNER et C. MUELLER (1).**

L'alcool allylique, préparé par l'action du sodium sur la dichlorhydrine brute et sur celle bouillant à 174°, fournit par l'action du chlore sec une dichlorhydrine isomère de celle dont on est parti, qui bout à 182° et qui est identique avec celle que fournit l'alcool allylique préparé par la glycérine et l'acide oxalique (Tollens).

Cette dichlorhydrine renferme un groupe hydroxyle, car elle fournit de la trichlorhydrine par l'action du perchlorure de phosphore.

Sur le même sujet,
par MM. G. MUENDER et B. TOLLENS (2).

La dichlorhydrine obtenue d'après la méthode de M. Berthelot peut se partager en deux portions bouillant l'une à 174°, l'autre à 182° et qui sont, d'après MM. Huebner et Mueller (3), les deux dichlorhydrines



La première est identique avec celle qui résulte de l'action du chlore

(1) *Zeitschrift für Chemie*, t. VII, p. 252 (1871), n° 8.

(2) *Zeitschrift für Chemie*, t. VII, p. 252 (1871), n° 8.

(3) *Bulletin de la Société chimique*, t. XIV, p. 286.

sur l'alcool allylique ; la seconde se forme par l'action de l'acide chlorhydrique sur l'épichlorhydrine. Le mélange des deux fournit une épichlorhydrine unique

$\begin{matrix} \text{CH}_2\text{Cl} \\ \text{CH} \\ \text{CH}_2 \end{matrix} \text{O}$ et celle-ci ne donne par l'action de H

que la dichlorhydrine bouillant à 174°.

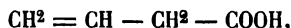
Transformation de l'alcool allylique en alcool propylique,
par **M. B. TOLLENS** (1).

L'auteur a constaté de nouveau (2) la production d'alcool propylique normal par l'action de la potasse sur l'alcool allylique. Il a caractérisé l'alcool produit en le transformant en acétate de propyle, bouillant à 101-103°, et en le soumettant à l'oxydation, qui donne naissance à de l'acide propionique, dont les sels de baryum et d'argent ont été analysés.

Les produits secondaires de la réaction renferment de l'acide propionique, de l'oxyde de mésityle et de la phorone ou des isomères ; enfin un acide bouillant à 230-270° et paraissant renfermer $\text{C}^9\text{H}^{14}\text{O}^2$.

Sur l'oxydation de l'alcool allylique,
par **MM. A. RINNE et B. TOLLENS** (3).

Dans l'espoir d'arriver à une préparation facile de l'acide acrylique, les auteurs ont chauffé 15 gr. d'alcool allylique avec 45 gr. de bichromate et 60 gr. d'acide sulfurique étendu de 6 volumes d'eau. On remarque immédiatement l'odeur de l'acroléine ; il se dépose des flocons blancs et il se dégage un peu d'acide carbonique ; à la distillation il passe de l'acide formique donnant un sel de plomb cristallisé en aiguilles ; en outre on obtient une petite quantité d'un sel de plomb sirupeux. Il ne se forme pas d'acide acétique, ce qui indique l'absence du groupe CH^3 dans l'alcool allylique. Ce groupe n'existe donc pas non plus dans l'acide crotonique, dont la constitution la plus probable est alors



tandis que celle de l'acide acrylique est $\text{CH}^2 = \text{CH} - \text{COOH}$.

Dans une note postérieure (4), M. Tollens a opéré la transformation de l'alcool allylique en acide acrylique en oxydant le bromure d'allyle.

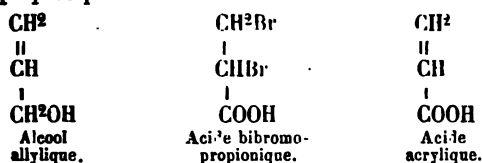
(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLIX, p. 92. — *Zeitschrift für Chemie*, t. VII, p. 249 (1871), n° 8.

(2) Voir *Bulletin de la Société chimique*, t. XV, p. 82.

(3) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLIX, p. 110 (juillet 1871). — *Zeitschrift für Chemie*, t. VII, p. 250 (1871), n° 8.

(4) *Zeitschrift für Chemie*, t. VII, p. 306 (1871), n° 10.

par l'acide chromique ou l'acide azotique. Il a obtenu ainsi un acide cristallisé, fusible à 65-66°, ayant pour composition $C^3H^4Br^2O^2$ et qui est probablement identique avec l'acide bibromopropionique de M. Friedel. Cet acide est vivement attaqué par la poudre de zinc, et le produit de la réaction fournit à la distillation un acide dont le sel de plomb possède les caractères et la composition de l'acrylate de plomb; le sel d'argent a été également analysé. Cette transformation de l'alcool allylique est expliquée par les formules



Point d'ébullition et volume spécifique de l'alcool allylique.
par M. B. TOLLENS (1).

L'alcool allylique, déshydraté complètement par la chaux, bout à 77° sous une pression de 745^{mm},5. Additionné d'un peu d'eau, il bout à 89-91°, puis le thermomètre monte à 93-96° et atteint finalement 100°.

Sa densité à	0° = 0,87090	à	62° = 0,81812
	13° = 0,86045		75° = 0,80631
	25° = 0,85074		87° = 0,79353
	47° = 0,83107		91° = 0,78832

Son coefficient de dilatation est donc

$$V_t = V_0 + 0,000879 t + 0,0000026 t^2$$

et son volume spécifique est 73,92, tandis que calculé d'après la loi de Kopp il est égal à 73,8.

Sur la constitution des combinaisons allyliques.
par M. F. GÉROMONT (2).

Pensant que le bromure d'allyle renferme $CH^2 = CH - CH^2Br$ et que l'allyle ne renferme pas le groupe méthyle, l'auteur l'a soumis à l'action de l'acide bromhydrique dans l'espoir de former à volonté, ou simultanément, les deux bromures.



(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLVIII, p. 104. Avril 1871.

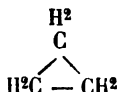
(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 548 (1871), n° 10.

Ce fait, prévu d'après les expériences de M. Reboul, s'est réalisé : la combinaison a lieu en quelques minutes à 100°, lorsqu'on empêche l'acide bromhydrique en solution concentrée. Le produit, débarrassé de l'acide bromhydrique, se partage à la distillation en deux parties : la première, bouillant à 140 et à 164°, de même composition. La première est le bromure de propylène ; la seconde, qui forme les 2/3 du produit, est le bromure de triméthylène qui, après plusieurs fractionnements, bout à 160-163° (non corrigé) sous une pression de 719 millim. Sa température à 0° est égale à 2,0177.

Ces deux bromures se distinguent nettement par l'action du réactif alcoolique, qui donne avec le premier de l'allylène, avec le second de l'éther éthylallylique.

Le bromure de triméthylène en outre, traité par l'acétate de potasse en présence d'acide acétique, donne l'éther acétique correspondant qui bout à 203-205° sous une pression de 717 millim. et qui, saturé par la baryte, fournit le glycol triméthylénique.

Ce dernier est un liquide épais, sucré, bouillant entre 208 et 210° ; il constitue probablement l'alcool de l'acide éthylène-lactique lactonique. L'auteur se réserve de poursuivre l'étude de ces glycols et de leurs produits d'oxydation. Il espère en outre, par l'action du sodium, le chlorure correspondant, arriver au triméthylène



Préparation et propriétés des chlorures de propyle et de propylène
par MM. Ls. PIERRE et PUCHOT (1).

Le chlorure de propyle a été obtenu soit en distillant après saturation de gaz chlorhydrique dans l'alcool propylique (lequel contient 58 % de son poids environ), soit en faisant réagir avec précaution sur cet alcool le perchlorure de phosphore, fractionnant plusieurs fois le produit, et recueillant ce qui passe au-dessous de 75°. Ce chlorure, lavé à l'eau et séché au chlorure de calcium, distille tout entier à 46°,5. Sa densité est :

à 0°	0,9156
à 19,75	0,8918
à 39,00	0,8671

(1) *Comptes rendus*, t. LXXII, p. 832 (1871).

Le chlorure de butyle a été obtenu de la même manière; il bout à 109°. Sa densité est :

à 0°	0,8953
à 27,8	0,8651
à 59,0	0,8281

Le rapport des volumes spécifiques des deux alcools, pris à des températures également éloignées de leur point d'ébullition, est constant.

Sur l'alcool butylique normal,
par MM. Ad. LIEBEN et A. ROSSI (1).

Dans ce travail d'ensemble, les auteurs entrent dans des considérations sur la production et la constitution des acides normaux, qu'il serait trop long de reproduire ici; ils décrivent ensuite l'aldéhyde butyrique normale, obtenue par la distillation d'un mélange de butyrate et de formiate de chaux; puis l'alcool butylique normal obtenu par l'action de l'amalgame de sodium sur cette aldéhyde. Nous avons déjà rendu compte de cette partie de leur travail (2), et nous nous bornons à extraire du mémoire complet les données relatives aux dérivés de l'alcool butylique normal.

Chlorure de butyle C^4H^9Cl . L'alcool butylique normal refroidi absorbe les deux tiers de son poids d'acide chlorhydrique, sans se colorer s'il est sec et pur. On ajoute un peu d'acide chlorhydrique aqueux à cette solution, qu'on chauffe ensuite dans des tubes à 106° jusqu'à ce qu'il se soit formé deux couches. La couche supérieure est du chlorure de butyle. Ce produit, rectifié, forme un liquide limpide, insoluble dans l'eau, bouillant à 77°,6 sous une pression de 741^{mm},3.

Densité à 0° = 0,9074; à 20° = 0,8874.

Bromure de butyle C^4H^9Br . Préparé comme le chlorure, en saturant l'alcool d'acide bromhydrique et chauffant à 80°, puis à 100°, il forme un liquide bouillant à 100°,4 sous une pression de 744^{mm}.

Densité à 0° = 1,305; à 20° = 1,2792; à 40° = 1,2571.

Iodure de butyle C^4H^9I . Liquide bouillant à 129°,6 sous une pression de 738^{mm},2.

Densité à 0° = 1,643; à 20° = 1,6136; à 40° = 1,5894.

Éther éthyle-butylique et butylène. L'action de la potasse alcoolique sur le bromure et l'iodure de butyle normaux présente un intérêt général, car elle donne naissance à une certaine quantité de butylène,

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLVIII, p. 137. Mai 1871.

(2) *Bulletin de la Société chimique*, t. XII, p. 468.

ce qui montre que les iodures des alcools normaux peuvent se dédoubler en C^4H^{10} et IH , comme les iodures des alcools secondaires. *Il n'y a, relativement à cette séparation du butylène, qu'une différence de stabilité entre les quatre alcools butyliques isomériques, et c'est l'alcool normal qui présente le plus de stabilité.*

Dans les expériences des auteurs, le bromure de butyle fut chauffé à 110° avec 1 1/2 fois la quantité théorique d'éthylate de sodium, encore imprégné d'alcool. Le produit principal était de l'éther butylique; mais il s'était formé en même temps un peu de butylène. Cet hydrocarbure s'obtient en plus grande quantité en chauffant 10 grammes d'iodure de butyle avec 5 grammes de potasse dissous dans 15 grammes d'alcool. On a obtenu ainsi 1 centimètre cube de butylène liquide et $3^{r},5$ d'éther éthylobutylique. Si l'on considère que M. Butlerow a obtenu, en décomposant de même l'iodure butylique de fermentation, 80 à 90 % de la quantité théorique de butylène, on voit qu'il existe une différence évidente entre l'alcool normal, qui en fournit environ 30 % et l'alcool de fermentation.

Une expérience faite de même avec l'iodure d'éthyle a fourni une petite quantité d'éthylène.

Le butylène ainsi obtenu s'unit facilement à l'acide iodhydrique, donnant un iodure qui bout de 115 à 120° , et qui réagit énergiquement sur l'acétate d'argent en donnant du butylène: c'était donc de l'iodure butylique secondaire. Le même fait a été constaté par M. Al. Saytzeff.

L'éther éthylobutylique $C^4H^9O.C^2H^5$. Il bout à $91,7$ sous une pression de $742^{mm},7$.

Densité à $0^\circ = 0,7694$; à $20^\circ = 0,7522$; à $40^\circ = 0,7367$.

Acétate de butyle $C^4H^9.C^2H^3O^2$. Il bout à $125,1$ sous une pression de 740^{mm} .

Densité à $0^\circ = 0,900$; à $20^\circ = 0,8817$; à $40^\circ = 0,8659$.

Butyrate de butyle. Il bout à $165,5$ sous une pression de $735^{mm},7$.

Densité à $0^\circ = 0,8885$; à $20^\circ = 0,8717$; à $40^\circ = 0,8379$.

Cyanure de butyle. Le chlorure, le bromure ou l'iodure de butyle furent chauffés à 110° avec du cyanure de potassium et de l'alcool à 85 centièmes. Le cyanure de butyle, ainsi obtenu, bout à $140,4$ sous une pression de $739^{mm},3$. Densité à $0^\circ = 0,8164$.

Butylamine. Du chlorure de butyle fut chauffé à $100-110^\circ$ avec un excès de cyanate de potassium et avec de l'alcool à 85 cent. pendant plusieurs jours. Le produit de la réaction fut alors porté à l'ébullition avec de la potasse, au réfrigérant ascendant, fermé par une colonne

de mercure, puis on distilla en recueillant les vapeurs dans de l'acide chlorhydrique. La solution acide fournit par l'évaporation une masse saline qui, distillée avec la chaux, fournit la butylamine libre. Celle-ci est accompagnée de di- et de tributylamine. Le mélange des bases commence à bouillir à 76°, et le thermomètre s'élève jusqu'à 208°. On les sépare par distillation fractionnée. La butylamine bout à 75°,5 sous une pression de 740^{mm}; la dibutylamine, de 158 à 160°, et la tributylamine vers 208°.

La butylamine est un liquide limpide, à odeur ammoniacale, avide d'eau et fumant à l'air; elle attaque le liège et le caoutchouc. Elle se dissout en toute proportion dans l'eau, et sa solution précipite les sels métalliques; elle redissout les précipités de cuivre et d'argent. Son chloroplatinate forme des lamelles d'un jaune d'or, assez solubles dans l'eau bouillante et dans l'alcool.

Les auteurs terminent par des considérations sur l'alcool butylique normal et par des réflexions générales que nous avons déjà reproduites en partie (1).

**Sur les acides butyriques de diverses provenances,
par M. C. GRUNZWEIG (2).**

Il est parfaitement établi que l'acide butyrique qui se forme dans la fermentation des lactates est de l'acide normal, tandis que celui qui résulte de l'oxydation de l'alcool butylique de fermentation est de l'acide isobutyrique.

L'auteur s'est assuré que l'acide butyrique contenu dans le beurre de vache est de l'acide normal.

M. Redtenbacher a rencontré l'acide butyrique dans le fruit du calebrier (*ceratonia siliqua*); l'auteur a reconnu que cet acide est de l'acide isobutyrique. Celui qui est obtenu par oxydation de la conicine (Blyth) est de l'acide normal.

**Recherches sur l'aldéhyde valérique,
par M. Ad. SCHROEDER (3).**

L'aldéhyde valérique avait été préparée par le procédé Parkinson; elle bouillait à 92°,5 sous une pression de 758^{mm},2 (93°,6 à 93°,8 sous la pression normale, d'après H. Kopp). Densité à 12°,5 = 0,768.

Action du chlore. Lorsqu'on fait passer jusqu'à refus du chlore dans

(1) Voy. t. xii, p. 468, et t. xiv, p. 397.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. clviii, p. 117. Avril 1871.

(3) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. iv, p. 400 et 468 (1871), nos 7 et 8.

l'aldéhyde valérique, en chauffant finalement à 145°, et qu'on chasse ensuite l'excès de chlore libre par un courant d'acide carbonique, on obtient un produit brut qui donne à la rectification un liquide bouillant à 203-204°, et qui renferme $C^{10}H^{12}Cl^6O$:



On peut le regarder comme dérivant du composé $C^{10}H^{18}O$ que Fittig a obtenu par l'action de la chaux sur l'aldéhyde valérique, et qui se produit encore dans d'autres circonstances.

Ce composé $C^{10}H^{12}Cl^6O$ est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther, et ne se combine pas aux bisulfites. Il possède une odeur repoussante de bouc. Densité à 14° = 1,397. L'acide nitrique fumant le transforme en un dérivé nitré qui fournit une base lorsqu'on le réduit par le zinc et l'acide chlorhydrique. La soude alcoolique bouillante le décompose en donnant beaucoup de NaCl et une huile insoluble dans l'eau $C^{10}H^{10}Cl^4O$, à odeur de menthe, d'une densité de 1,272 à 14°.

Si le chlore agit pendant 24 heures sur 200 grammes d'aldéhyde valérique maintenue dans un mélange réfrigérant, on obtient un produit distillant de 120 à 215°, se partageant en produits déjà connus, de 180 à 215°, et en une portion passant de 120 à 140°, de laquelle on peut extraire un liquide bouillant à 134-135°, et qui renferme C^8H^8ClO . Densité de vapeur = 59,93 (densité théorique = 60,25).

Le composé C^8H^8ClO est attaqué par l'alcool et par l'ammoniaque; l'eau ne le décompose pas; ce n'est donc pas du chlorure de valéryle. Il se combine aux bisulfites, et constitue donc de l'aldéhyde valérique monochlorée. Densité à 14° = 1,108. En remplaçant le chlore par de l'hydroxyle, de l'oxéthyle, de l'amidogène, ce corps doit fournir des isomères de l'acide valérianique, de l'éther valérianique et de la valéramide.

Sulfovaléraldéhyde et séléniovaléraldéhyde. L'hydrogène sulfuré n'agit sur l'aldéhyde valérique qu'en présence de l'eau, et la transforme alors en une bouillie cristalline; la combinaison produite renferme $C^8H^{10}S$. Densité de vapeur = 50,76 (densité théorique = 51,00); il n'y a donc pas polymérisation comme cela a lieu pour les aldéhydes méthyliques et éthyliques.

La *sulfovaléraldéhyde* est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther, d'où elle se dépose en cristaux asbestiformes, fusible à 59°. Son odeur est fétide et persistante; chauffée, elle émet des vapeurs provoquant la toux. Elle se sublime inaltérée dans le vide.

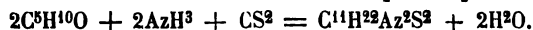
La *séléniovaléraldéhyde* $C^8H^{10}Se$, obtenue de même, se dépose à l'état

d'une huile se concrétant par le froid. Elle est volatile avec la vapeur d'eau. Le mercure l'attaque à 30°, aussi n'a-t-on pas pu en prendre la densité de vapeur; on ne peut pas la faire recristalliser sans mettre du sélénium en liberté; elle se sublime en croûtes cristallines blanches, fusibles à 56°,5. Le gaz ammoniac sec la transforme en *séleniovaléraldine*.

Valéraldine $C^{15}H^{31}AzS^2$. Elle prend naissance par l'action du gaz ammoniac sec sur la sulfovaléraldéhyde; on enlève l'excès d'ammoniaque par un courant d'hydrogène, et l'on fait évaporer, sa solution étherée dans le vide. Si la valéraldine reste alors à l'état oléagineux, le contact des poussières de l'air la fait solidifier. Elle fond à 41°, est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther. Elle ne distille pas sans altération sous la pression ordinaire, mais dans le vide on peut la sublimer.

Carbovaléraldine. La valéraldine ne se combine pas au sulfure de carbone. Si l'on agite un mélange de sulfure de carbone et d'aldéhyde valérique avec de l'ammoniaque aqueuse, il se sépare rapidement une masse cristalline de carbovaléraldine; celle-ci se forme aussi, mais plus lentement, par l'addition de CS^2 à une solution alcoolique de valéraldéhyde-ammonium,

La carbovaléraldine $C^{14}H^{22}Az^2S^2$ se forme d'après l'équation :



Sa densité de vapeur a été trouvée égale à 60,08, tandis que la densité théorique est 123; il se produit donc une dissociation. La carbovaléraldine fond à 115°,5-117°; elle est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther, et cristallise en petits mamelons blancs. Elle se sublime dans le vide.

Valéraldéhydammonium $C^5H^9(AzH^4)O$. Sa densité de vapeur, prise à 160°, a été trouvée égale à 52,16 (densité théorique à 51,5). La combinaison cristallisée, renfermant $7H^2O$, a pour densité de vapeur 14,31, ce qui correspond à 16 volumes; si de ces 16 volumes on déduit les 14 volumes occupés par les 7 molécules d'eau, on trouve que dans cet hydrate le valéraldéhydammonium occupe son volume normal.

L'*aldéhydammonium acétique* occupe aussi 2 volumes entre 100 et 160°; mais si l'on prend sa densité à 185°, on la trouve égale à 27,77 au lieu de 30,5; il éprouve donc un commencement de dissociation à cette température.

Si l'on considère que ces combinaisons ont une constitution analogue à celle du sel ammoniac, on est conduit à penser que ce sel présente probablement une densité de vapeur normale à une tempé-

rature inférieure à 100°; l'appareil de M. Hofmann permettra peut-être d'éclaircir ce fait.

L'auteur termine en mentionnant une nouvelle méthode pour déterminer la quantité d'eau contenue dans les sels; cette méthode consiste à prendre la densité de vapeur de cette eau de cristallisation. Tous les sels perdent leur eau de cristallisation dans le vide, à une température élevée : le volume de la vapeur d'eau, la pression et la température suffisent pour déterminer la quantité d'eau contenue dans la substance. L'auteur a ainsi déterminé l'eau de cristallisation du carbonate de soude, de l'oxalate de potasse et de quelques autres sels, et trouvé des nombres concordant avec ceux fournis par la méthode ordinaire.

Sur la basicité des acides gluconique et lactonique,
par **M. H. HLASIWETZ** (1).

On transforme le gluconate de chaux monobasique en sel dibasique en ajoutant peu à peu du lait de chaux à une solution tiède moyennement étendue, aussi longtemps que l'hydrate de chaux tenu en suspension disparaît facilement par l'agitation. Si on filtre rapidement aussitôt qu'il existe un trouble persistant et qu'on chauffe la liqueur filtrée, le sel bibasique se dépose sous la forme d'une masse blanche épaisse, indistinctement cristalline. Sa composition est exprimée par $C^6H^{10}CaO_7$.

Le sel de baryte dibasique existe également et peut être préparé en faisant bouillir la solution du gluconate monobasique avec de l'eau de baryte; il se dépose sous forme de flocons blancs.

Les sels dibasiques de l'acide lactonique se produisent dans les mêmes circonstances que les gluconates correspondants.

Dans un écrit intitulé « Sur la constitution des hydrates de carbone » (2), M. Fittig, en partant de considérations théoriques, a admis que ces deux acides devaient être monobasiques; les faits relatés plus haut infirment, comme on le voit, ces considérations.

Sur le même sujet, par M. R. FITTIG (3).

Les expériences de M. Hlasiwetz, faites en vue d'établir que les acides gluconique et lactonique sont bibasiques, sont interprétées d'une façon différente par l'auteur. Il continue à regarder ces acides comme

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLVIII, p. 253. Mai 1871.

(2) *Festschrift zur Feier des Geburtstages Sr. Mas. des Königs von Württemberg, Tübingen* (1871).

(3) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLIX. Juillet 1871.

monobasiques; M. Hlasiwetz, se basant sur ce que les sels de calcium normaux de ces acides, traités par un lait de chaux, fournissent à l'ébullition des précipités ayant la composition $C^6H^{10}O^7Ca$ et $C^6H^8O^6Ca$, les a considérés comme étant bibasiques; l'auteur fait remarquer que l'acide carbonique décompose ces combinaisons, et que la glucose, la glycérine, la mannite, le sucre de canne, etc., qui forment des combinaisons salines du même genre tout aussi peu stables, ne sont pourtant plus des acides. Suivant lui, c'est la présence de l'hydrogène de l'hydroxyle combiné à CO dans un corps et jouissant de la propriété de s'échanger contre le métal d'un carbonate, qui communique à la combinaison le caractère acide; or, les acides gluconique et lactonique n'ayant chacun qu'un seul H de ce genre, il convient d'appeler monobasiques ces acides.

Les autres H qu'ils renferment, qui sont susceptibles de s'échanger contre du métal, ne sont pas combinés à CO.O et ne peuvent pas déplacer le métal d'un carbonate; s'ils pouvaient compter pour augmenter la basicité de l'acide il faudrait, pour être conséquent, considérer comme acides les alcools qui ont des H jouissant de la même propriété.

L'acide mannitique, un isomère de l'acide gluconique, est au contraire bien certainement bibasique, car, suivant les expériences de M. de Gorup-Besanez, il échange deux H contre du métal lorsqu'on le traite par un carbonate.

L'auteur ne pense pas que les considérations théoriques qu'il avait énoncées dans son premier travail soient infirmées pour le moment par les observations de M. Hlasiwetz.

Recherches sur la constitution des dérivés de la benzine.

par M. V. DE RICHTER (1).

La théorie actuelle des dérivés de la benzine repose sur la symétrie de constitution de la benzine, représentée par un hexagone régulier. L'existence de trois isomères pour tous les dérivés deux fois substitués de la benzine vient à l'appui de cette théorie, et c'est toujours à l'hexagone que l'on rapporte la position occupée par les groupes associés au noyau benzine. Mais on a souvent conclu avec trop de précipitation; ainsi l'on admet presque comme démontré que les deux oxygènes de la quinone occupent des positions voisines, quoiqu'il n'existe pas de preuves à cet égard; et M. Graebe ne l'a supposé que par des considérations géométriques.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 459 et 553 (1871), n° 8 et 10.

Les trois acides phtaliques sont les seules bases sur lesquelles s'appuie la détermination de la position chimique des groupes substitués de la benzine, et il faut toujours arriver à transformer les corps de l'un ou l'autre de ces acides pour fixer la série à laquelle ils appartiennent. Encore ce moyen peut-il induire en erreur, attendu qu'il peut y avoir une transposition moléculaire, et cela a lieu plus souvent qu'on ne le pense.

Bibromobenzine. M. V. Meyer ayant obtenu de l'acide téréphtalique avec la bibromobenzine obtenue par bromuration directe, et fusible 83°, en a conclu qu'elle appartient à la série *para*. Celle obtenue par l'action de PBr_5 sur le bromophénol, a fourni à M. Kærner de l'acide oxybenzoïque; elle est donc de la série *ortho*. L'auteur n'admet pas la première explication, attendu que le chlorophénol correspondrait à la quinone.

De la bromonitrobenzine (par bromobenzine et HAzO_3) fusible 125° donne, par réduction, de la bromamidobenzine cristallisable en octaèdres et fusible à 61-62°; son nitrate est en longues aiguilles. Cet amide fut transformée en perbromure diazoïque, et celui-ci, traité par l'alcool bouillant, fournit une bibromobenzine fusible à 89°, et ayant toutes les allures de celle préparée directement. Or la bromonitrobenzine chauffée avec de la potasse donne l'orthonitrophénol, fusible 108° et susceptible de fournir de la quinone. La bibromobenzine obtenue par cette bromonitrobenzine appartient donc à la même série que la quinone; l'auteur admet que sa transformation en acide téréphtalique est due à une transposition moléculaire. Dans tous les cas, la seule transformation de ce genre n'est pas concluante, au moins peut-elle l'être que si l'on a opéré les transformations correspondantes sur les isomères. C'est pourquoi l'auteur a entrepris à ce point de vue l'étude des bromonitro- et des chloronitrobenzines isomériques. La base de ces recherches est l'action exercée par le cyanure de potassium.



On chauffe le corps nitré avec 2 équivalents de CyK et de l'alcool 200°; il se sublime du carbonate d'ammoniaque, et le produit forme une bouillie épaisse. On fait bouillir avec de l'alcool et de la potasse aussi longtemps qu'il se dégage de l'ammoniaque, on ajoute de l'eau on précipite par HCl , on redissout le précipité dans du carbonate d'ammoniaque et l'on décolore par le charbon. L'acide ainsi obtenu purifié par plusieurs dissolutions et reprécipitations.

Bromonitrobenzine. Quand on nitre la bromobenzine, on obtient

isomères fondant, l'un à 125°, l'autre à 36-39° (Huebner et Alsberg). La troisième bromonitrobenzine, fondant à 56°, a été obtenue par M. Griess en transformant la dinitrobenzine en composé diazoïque, etc.

Celle qui fond à 125° donne, par l'action de CyK à 180°, de l'acide *orthobromobenzoïque* fusible à 130-153° et donnant, par l'action de la potasse en fusion, de l'acide *ortho-oxybenzoïque* fusible à 190° et cristallisable en croûtes mamelonnées.

La bromonitrobenzine, fusible à 56°, fournit de même un acide qui est l'acide *métabromobenzoïque*, attendu que la potasse le transforme en acide *salicylique*. Cet acide bromé, qui s'obtient aussi à l'aide de l'acide anthranilique, sera décrit plus loin; il est caractérisé par la solubilité de son sel de baryum. Il paraît se former en même temps un peu d'acide parabromobenzoïque, dont le sel barytique est beaucoup moins soluble.

Enfin la bromonitrobenzine, fusible à 37°, ne donne que des traces d'acide orthobromé, mais point d'acide parabromobenzoïque. Le cyanure de potassium ne paraît donc pas réagir sur cette benzine bromonitrée.

L'auteur a répété les mêmes expériences avec les *chloronitrobenzines isomériques*. Par l'action de l'acide nitrique sur la chlorobenzine, il s'en forme deux, l'une cristallisable en longs prismes fusibles à 84°, l'autre liquide. La première se forme aussi en partant de la nitraniline (Griess), et par l'action de PCl_5 sur l'orthonitrophénol. La troisième chloronitrobenzine, fusible à 46°, a été obtenue par M. Griess en précipitant par le chlorure platinique et l'alcool la combinaison diazoïque dérivée de la paranitraniline, puis distillant le chloroplatinate avec de la soude et du chlorure de sodium.

La chloronitrobenzine fusible à 84° fournit, par l'action de CyK à 200°, de l'acide *orthochlorobenzoïque* fusible à 152°. Celle fondant à 46° fournit à 250-270° un acide sublimable, fusible à 132-134°, qui est de l'acide chlorosalicylique. L'isomère liquide n'a pas été expérimenté.

La bromonitrobenzine fusible à 125° fournissant des dérivés *ortho-benzoïques*, la quinone doit appartenir à la même série. De plus, la dinitrobenzine fournissant de la paranitraniline, et, par suite, les acides métabromo- et métachlorobenzoïque, les soi-disant dérivés *para* de la benzine et du phénol, la paraïodaniline et la résorcine, doivent appartenir à la série de l'acide salicylique. Il s'ensuit que la chloronitrobenzine liquide et la bromonitrobenzine fusible à 37-39°, le nitrophénol volatil et la pyrocatéchine appartiennent à la série *para*.

Acide métabromobenzoïque. Cet acide, obtenu par l'action du cyanure

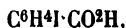
de potassium sur la bromonitrobenzine fusible à 56°, s'obtient aussi par l'acide anthranilique. Lorsqu'on fait passer de l'acide azoteux dans la solution aqueuse du nitrate anthranilique, et qu'on ajoute de l'eau de brome, il se sépare des cristaux rouges et durs, assez solubles, de perbromure diazoïque. Ce corps est décomposé à une douce chaleur par de l'alcool à 90 cent., la solution évaporée et le résidu traité par la potasse alcoolique bouillante pour décomposer l'éther bromobenzoïque formé. On précipite ensuite l'acide par HCl, et on le purifie par plusieurs redissolutions et reprécipitations. Le sel barytique, très-soluble dans l'eau, cristallise en mamelons; le sel calcique est moins soluble et se dépose en croûtes cristallines renfermant :



Si dans la préparation de cet acide on *fait bouillir* le composé diazoïque avec l'alcool, il se forme de l'acide parabromobenzoïque, résultant évidemment d'une transposition moléculaire.

Le produit obtenu par la bromuration directe de l'acide benzoïque est un mélange d'acides *ortho-* et *métabromés*.

Iodonitrobenzine. Le dérivé diazoïque de paranitraniline donne avec IH une huile foncée qui, distillée avec de l'eau, fournit un composé fondant à 35-36° (34° d'après Griess), ce qui est une température très-basse, la bromonitrobenzine correspondante fondant à 56° et la chloronitrobenzine à 46°. L'iodonitrobenzine, chauffée à 200° avec de l'alcool et du CyK, fournit un acide précipitable par HCl et fusible à 267°; c'est donc de l'acide paraiodobenzoïque. La solution filtrée du sel barytique fournit un autre acide en abondance,



fusible à 155-156°, sublimable en fines aiguilles, et que la potasse fondante transforme en acide salicylique. C'est donc de l'*acide métaiodobenzoïque*, qui se forme aussi par l'acide anthranilique.

On fait passer de l'acide azoteux sur du nitrate anthranilique arrosé d'eau, puis on ajoute IH à la solution produite, on dissout le produit dans du carbonate d'ammoniaque et, après décoloration, on précipite l'acide par le sel ammoniac. La solution ammoniacale n'est pas précipitée par le chlorure de baryum; l'acide libre fond à 155°, et se sublime en aiguilles fusibles à 157°.

Le *méta-iodobenzoate de baryum* cristallise dans l'eau en aiguilles volumineuses



perdant toute leur eau au-dessus de l'acide sulfurique. Le *sel de cal-*

cium, moins soluble, renferme $2\text{H}_2\text{O}$, après dessiccation sur l'acide sulfurique. On a donc pour les points de fusion des acides iodobenzoïques :

Ortho.	Méta.	Para.
172° (Koerner)	157°	267°

Constitution des éthers azoteux. On envisage toujours les éthers azoteux et les corps nitrés comme deux classes de corps distinctes. M. Mendelejeff (1) a déjà développé des considérations tendant à établir que la différence que l'on remarque entre ces deux classes peut tenir à la nature des corps en combinaison avec AzO^2 ; que les azotites n'existent que dans la série grasse, et les corps nitrés dans la série aromatique. Les différences de réaction de AzO^2 sont du même ordre que celles du chlore dans les composés



L'auteur partage cette manière de voir et pense qu'elle est justifiée par l'action du cyanure de potassium sur les corps nitrés, action qui donne naissance à de l'azotite de potassium KAzO^2 . Si l'on chauffe de l'azotite d'éthyle (nitréthane) avec CyK et de l'alcool, il se sépare de même de l'azotite de potassium; le produit traité par la potasse donne de l'ammoniaque, et si l'on sursature alors par un acide et qu'on épuise par l'éther, on obtient un acide à odeur butyrique, qui doit être l'acide propionique, mais que l'auteur n'a pas encore pu analyser. L'azotite d'amyle (nitropentane) se comporte de même.

Si les azotites et les corps nitrés ont la même constitution, il faut admettre que AzO^2 est lié au carbone par l'intermédiaire de l'azote, auquel tient aussi le potassium dans KAzO^2 .

Reste à déterminer la constitution des composés nitrés proprement dits de la série grasse : le nitroforme, le nitroformène, la chloropirine, sur lesquels la potasse ne réagit pas. Cette stabilité du groupe AzO^2 est la même que celle du chlore dans le chloroforme. Au reste, M. Basset a fait voir que l'éthylate de sodium agit sur la chloropirine, en donnant de l'azotite de sodium et de l'orthocarbonate d'éthyle :



(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. III, p. 990.

(2) *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. II, p. 360.

Action du perbromure de phosphore sur l'azoxybenzide,
par **M. A. WERIGO** (1).

Dans le but de remplacer l'oxygène par du brome dans l'azoxybenzide, l'auteur a soumis ce corps à l'action du pentabromure de phosphore. Il faut opérer avec ménagement, en employant une solution éthérée. Il se sépare des cristaux jaunes qu'on lave au sulfure de carbone, et qui renferment



C'est un corps instable, perdant facilement du brome à l'air; le sulfure de carbone le décompose à chaud et le dissout; il en est de même de l'alcool.

Chauffés à 70°, les cristaux jaunes deviennent rouges, mais ils reprennent peu à peu leur première couleur; chauffés plus fort, ils se décomposent en fondant. Les cristaux jaunes deviennent peu à peu rouges lorsqu'on les laisse dans leurs premières eaux mères, ce qui paraît tenir à une perte de brome.

Le perchlorure de phosphore transforme facilement l'azoxybenzide en azobenzide; mais si l'on opère avec une solution éthérée, la réaction paraît se passer comme avec le perbromure.

Formation des acides sulfoconjugués, par M. ARMSTRONG (2).

M. Knapp, en faisant agir l'acide chlorhydrosulfurique sur la benzine, a obtenu, outre la sulfobenzide, de petites quantités d'acide phénylsulfureux. L'auteur a cherché à déterminer les conditions dans lesquelles l'un ou l'autre de ces corps prend naissance. La benzine traitée par SO^3HCl donne principalement de l'acide bromophénylsulfureux et il ne se forme que de petites quantités de bibromosulfobenzide $(\text{C}^6\text{H}^4\text{Br})^2\text{SO}^2$. La réaction est donc bien différente de celle qui produit la benzine. En traitant la nitrobenzine par SO^3HCl , l'auteur a obtenu de l'acide nitrophénylsulfureux en même temps qu'une matière goudronneuse noire, renfermant peut-être de la binitrobenzine. L'acide nitrophénylsulfureux a été transformé en un acide amidé que l'auteur ne pense pas être de l'acide sulfanilique, car il est beaucoup plus soluble dans l'eau, et cristallise différemment, avec une molécule d'eau, ce que fait aussi l'acide sulfanilique. M. Schmitt avait obtenu par l'action de l'acide sulfurique concentré, puis par réduction, un autre acide amidé isomère de l'acide sulfanilique et cri-

(1) *Zeitschrift für Chemie*, t. vi, p. 387 (1870), n° 13.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. iv, p. 356 (1871), n° 6.

taillant avec 1 1/2 H₂O. Reste à savoir si cet acide est identique ou isomérique avec celui de l'auteur.

Le nitrophénol volatil donne avec SO³HCl de l'acide nitrophénol-sulfureux, ce qui n'a pas lieu avec la modification non volatile, ou bien l'acide formé se décompose par l'eau.

La naphthaline donne de l'acide naphthaline-sulfureux, mais pas de composé analogue à la sulfobenzide. L'acide sulfoconjugué formé peut être un mélange des modifications α et β .

L'auteur conclut en admettant que la formation d'un acide sulfoconjugué est la réaction normale de SO³HCl; dans quelques circonstances seulement le chlore et l'hydroxyle enlèvent chacun un atome d'hydrogène au corps en réaction.

Sur l'acide phénylsulfureux,
par MM. M. ASCHER et V. MEYER (1).

Dans ses recherches sur l'acide sulfanilique, M. Schmitt a obtenu autrefois (2) le composé diazoïque correspondant $C^6H^4 \begin{cases} SO^3 \\ \backslash \\ Az=Az \end{cases}$ qui, par l'action de l'alcool sous pression, lui a fourni un acide phényl-sulfureux $C^6H^4 \begin{cases} SO^3 \\ \backslash \\ Az.Az \end{cases} + C^2H^6O = C^2H^4O + Az^2 + C^6H^5SO^3H$, qu'il a regardé comme isomérique avec l'acide phénylsulfureux ordinaire. Une semblable isomérisie est en complet désaccord avec la théorie actuelle, quoiqu'elle ait pu ne pas paraître surprenante à l'époque où M. Schmitt a publié son travail. Les auteurs ont soumis l'acide de M. Schmitt à une nouvelle comparaison avec l'acide phénylsulfureux obtenu directement, et ont constaté la parfaite identité de ces deux acides. Ils ont comparé directement le sel potassique, le chlorure, l'amide et l'anilide.

Le sel de potassium $C^6H^5SO^3K$ se dépose de sa solution alcoolique saturée à chaud en flocons devenant peu à peu cristallins; la solution alcoolique froide l'abandonne par l'évaporation lente en fines aiguilles.

Le chlorure $C^6H^5SO^3Cl$ forme dans les deux cas une huile dense à peine attaquable par l'eau et fournissant l'amide par l'action du carbonate d'ammoniaque. Cette amide cristallise dans l'eau bouillante en aiguilles et dans l'alcool en lamelles. Elle fond à 147-148°, quelle que soit la provenance. La solubilité est également la même.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 323 (1871), n° 6.

(2) *Répertoire de Chimie pure*, t. IV, p. 187 (1862).

L'anilide $C^6H^5SO^2.AzHC^6H^5$, obtenue par l'action de l'aniline sur le chlorure, est soluble dans l'alcool et dans l'éther, insoluble dans l'eau; elle forme de beaux cristaux prismatiques.

Sur le chlorure bromophényle-sulfureux,
par MM. H. HUEBNER et L. ALSBERG (1).

Chlorure bromophénylsulfureux $C^6H^4BrSO^2.Cl$. Le bromophénylsulfite de sodium sec fut chauffé avec PCl^5 jusqu'à liquéfaction complète; le produit refroidi fut lavé à l'eau et dissous dans l'éther. Ce chlorure cristallise en prismes brillants du type anorthique. Il fond à $75-76^\circ$.

Sulphydrate de bromophényle C^6H^4BrSH . Il se forme aisément par réduction du chlorure précédent par l'étain et l'acide chlorhydrique; la liqueur se colore passagèrement en bleu. Le sulphydrate de bromophényle, distillé avec la vapeur d'eau, se dissout dans l'alcool bouillant et s'en dépose en lamelles blanches. Il fond à 75° . Il donne avec l'acétate de plomb un précipité jaune et dense; avec le chlorure mercurique un précipité blanc, insoluble dans l'eau et dans l'alcool.

Disulfure de bromophényle $\begin{smallmatrix} C^6H^4BrS \\ C^6H^4BrS \end{smallmatrix}$. Se forme spontanément à l'air par le sulphydrate, auquel il ressemble; il est beaucoup moins soluble dans l'alcool et ne précipite pas l'acétate de plomb. Il fond à $93^\circ 5$.

Sulphydrate de phényle C^6H^5SH . Obtenu par l'action de l'amalgam de sodium sur le sulphydrate bromé, il constitue un liquide très-réfrigérant, bouillant à $166-168^\circ$. Traité par l'iode, il se transforme en disulfure, cristallisable en aiguilles blanches et fusible à $60-61^\circ$. Le chlorure bromophénylsulfureux donne donc des produits identiques avec ceux dérivés du chlorure phénylsulfureux.

Sur la dinitraniline, par M. W. RUDNEW (2).

M. Gottlieb a obtenu la dinitraniline en cristaux tabulaires jaunes, fusibles à 185° , en décomposant la dinitrocitraconanile par la potasse. D'un autre côté, M. Clemm l'a obtenue en prismes fusibles à 175° , en décomposant le bromodinitrobenzol par l'ammoniaque; M. Clemm suppose son produit isomérique avec celui de M. Gottlieb. C'est ce point que l'auteur a cherché à éclaircir.

Dinitracétanilide $C^6H^3(AzO^2)^2.AzH(C^2H^3O)$. On ajoute peu à peu 10 parties d'acétanilide à un mélange de 50 parties d'acide azotique

(1) *Zeitschrift für Chemie*, t. VI, p. 388 (1870), n° 13.

(2) *Zeitschrift für Chemie*, t. VII, p. 202 (1871), n° 7.

et 40 parties d'acide sulfurique; on précipite alors par de la neige, on lave à l'eau et à l'ammoniaque faible. La dinitracétanilide cristallise dans l'eau en longues aiguilles insolubles dans l'eau froide, solubles à chaud ainsi que dans l'alcool froid. Elle peut se sublimer en aiguilles incolores. Elle fond à 120° (la mononitracétanilide fond à 207°). La *dinitraniline* s'obtient en décomposant l'acétanilide précédente, en bouillie alcoolique, par la potasse, précipitant par l'eau et faisant cristalliser dans l'alcool. C'est une poudre cristalline jaune verdâtre, formée de petites tables rhomboïdales; elle est insoluble dans l'eau froide, très-peu soluble dans l'eau bouillante. L'alcool à 88 cent. en dissout à 18° 0,58 %. Elle fond à 175° et peut se sublimer en lamelles rhomboïdales irrégulières.

Dinitrocitraconanile $C^6H^3(AzO^2)^2.AzC^5H^4O^2$. On ajoute avec précaution 10 parties de citraconanile à 150 parties d'un mélange de 1 partie d'acide azotique fumant et de 2 parties d'acide sulfurique et précipitant par de la neige. Elle cristallise dans l'alcool bouillant en aiguilles incolores, fusibles à 120°. La dinitraniline qui en dérive est absolument identique à celle obtenue par la dinitracétanilide.

Il en est de même de celle obtenue par le procédé de M. Clemm.

Dinitrobenzine. L'acide azoteux n'agit pas sur la dinitrobenzine arrosée d'acide azotique ou d'alcool. Mais si on la traite par de l'alcool qu'on a saturé d'acide azoteux et qu'on chauffe, il se produit une effervescence et l'on obtient une solution claire. En évaporant à cristallisation, précipitant par l'eau et faisant recristalliser dans l'eau bouillante, on obtient de longues aiguilles presque incolores, très-peu solubles dans l'eau froide, solubles dans l'alcool, surtout à chaud, fusibles à 87° et sublimables.

Sur l'acide α -bromocrésyle-sulfureux et sur l'acide α -crésyle-sulfureux, par MM. H. HUEBNER et N.-M. TERRY (1).

Le bromotoluène solide, parfaitement purifié, fond à 28-29° et bout à 185°; sa densité à 30° est égale à 1,3999. L'acidesulfoconjugué qui en dérive, et dont le sel calcique $(C^6H^3CH^3BrSO^2O)^2Ca + 4H^2O$ cristallise en longues aiguilles rhomboïdales (?), et ne s'altère pas lorsqu'on le chauffe de 150° à 240° car il fournit après cela la même amide qu'avant d'avoir été chauffé. On obtient l'acide à l'état de liberté en décomposant son sel de cuivre. Son *amide* $C^6H^3.CH^3.BrSO^2.AzH^2$ forme de longues aiguilles incolores, fusibles à 260-267°.

L'acide crésyle-sulfureux $C^6H^4.CH^3.SO^2OH$, obtenu par l'action de

(1) *Zeitschrift für Chemie*, t. VII, p. 232 (1874), n° 8.

l'amalgame de sodium sur l'acide bromé forme une masse cristalline déliquescente. Son sel de plomb $(C^6H^4CH^3SO^2O)^2Pb + 4H^2O$ s'obtient en aiguilles incolores; le sel de baryum est en cristaux monocliniques et le sel de calcium en aiguilles; ces deux sels renferment H^2O . Le sel potassique $C^6H^4.CH^3.SO^2OK + H^2O$ forme des tables monocliniques. Enfin, l'amide est en prismes monocliniques incolores, fusibles à $152-153^\circ$.

Les auteurs soumettent cet acide à l'oxydation pour démontrer que le groupe SO^2OH est attaché au noyau benzène.

Sur les acides sulfoconjugués du toluène bromé et sur les sulphydrates qui en dérivent,

par MM. H. HUEBENER et J. POST (1).

Dans la préparation du bromocrésylsulfite de baryum par le bromo toluène solide, il se sépare d'abord des cristaux durs, peu solubles puis des lamelles déliées plus solubles, et les eaux mères fournissent enfin des cristaux volumineux qu'on peut facilement isoler et faire recristalliser. Ces trois sels donnent naissance à trois séries de bromocrésylsulfites que les auteurs désignent par les lettres α , β et γ .

α -Bromocrésylsulfite de baryum $(C^6H^3.CH^3.Br.SO^2O)^2Ba$. Tables hexagonales réunies en groupes durs et compacts.

Sel de plomb α $(C^6H^3.CH^3.Br.SO^2O)^2Pb + 3H^2O$. Belles aiguilles blanches et fusibles.

Le sel de calcium α , qui renferme $2\frac{1}{2}$ molécules d'eau, se dépose en lamelles (tables quadrangulaires) ou en cristaux compacts réfléchissant fortement la lumière.

Le sel de magnésium α $2(C^6H^3.CH^3.Br.SO^2O)^2Mg + 17H^2O$ est en faisceaux d'aiguilles flexibles, apparaissant sous le microscope en prisme quadrangulaires.

Le sel de strontium α renferme H^2O , et ressemble au sel barytique dont il possède la solubilité.

Sel de cuivre α . Grandes tables fragiles, d'un bleu clair, renfermant $7H^2O$.

β -Bromocrésylsulfite de baryum $(C^6H^3.CH^2.Br.SO^2O)^2Ba + 2H^2O$. Grande lame rhomboïdale, flexibles et transparentes, beaucoup plus soluble que le sel α .

Le sel de plomb β cristallise avec $2H^2O$ en longues aiguilles brillantes

Le sel de calcium β , beaucoup plus soluble que les deux sels précédents, cristallise en tables hexagonales microscopiques.

γ -Bromocrésylsulfite de baryum $(C^6H^3.CH^3.Br.SO^2O)^2Ba + 7H^2O$. Table

(1) *Zeitschrift für Chemie*, t. vi, p. 390 (1870), n° 13.

rhomboidales dures, devenant rapidement opaques et mates, surtout à la lumière.

Le sel de plomb γ se dépose de sa solution concentrée en petits cristaux transparents, ressemblant au sel ammoniac et renfermant H^2O .

Les acides libres de ces sels sont déliquescents et se décomposent vers 100° .

Sulfhydrate de crésyle provenant de l'acide α -crésylsulfureux,



Le crésylsulfite de sodium α a été transformé en chlorure crésylsulfureux par l'action de PCl^5 , puis ce chlorure distillé avec de l'étain et de l'acide chlorhydrique. Le mercaptan bromocrésylique, ainsi obtenu, était liquide et bouillait à 245° . Le brome lui a été enlevé par l'action de l'amalgame de sodium sur sa solution alcoolique. Celle-ci, après la réduction, fut distillée pour enlever l'alcool, et le résidu distillé avec la vapeur d'eau. Le sulfhydrate de crésyle distille alors et se concrète en lamelles brillantes, fusibles à 13° et bouillant à 188° . Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et paraît être assez altérable à l'air. Il fournit un mercaptide de plomb $(C^6H^4.ClH^3.S)^2Pb$, d'un jaune orange, facilement oxydable.

Sulfhydrate de crésyle β . Ce sulfhydrate, préparé comme le précédent, en partant du β -bromocrésylsulfite de baryum est encore liquide à -10° et bout entre 188 et 190° comme le précédent.

Action du sodium sur les deux monobromotoluènes isomériques,
par **M. W. LOUGUININE** (1).

L'auteur avait entrepris l'étude des deux ditolyles qui doivent prendre naissance par l'action du sodium sur les deux toluènes monobromés lorsqu'a paru le travail de M. Zincke sur le même sujet (2). Il se borne donc à faire connaître les résultats auxquels il est arrivé jusqu'à présent, d'autant plus qu'ils ont trait à l'action du sodium sur le bromotoluène liquide que M. Zincke n'a pas encore étudié.

Pour le bromotoluène solide les résultats ont été sensiblement les mêmes que ceux qu'a obtenus M. Zincke. La solution étherée étant attaquée trop vivement par le sodium, l'auteur a employé une solution dans le pétrole léger, bouillant de 60 à 100° . Il a obtenu ainsi beaucoup de toluène régénéré et des cristaux fusibles à $117-119^\circ$, qu'il avait d'abord pris pour du stilbène, mais qui, d'après M. Zincke, sont du

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. iv, p. 514 (1871), n° 9.

(2) *Bulletin de la Société chimique*, t. xv, p. 265.

ditolyle solide. Ces cristaux étaient accompagnés d'une huile aromatique passant à la rectification de 277 à 282° et renfermant $C^{14}H^{14}$ c'était donc du ditolyle liquide. Le rendement de ces produits est peu considérable.

Le bromotoluène liquide fut obtenu en faisant cristalliser 7 à 8 fois le mélange des deux bromotoluènes bouillant de 182 à 183° et séparant les cristaux par expression. La partie liquide, après ce traitement bouillait entre 180°,5 et 181°. Elle fut dissoute dans son poids de pétrole léger et mis en présence de fragments de sodium, à la température de 50° environ ; à la température ordinaire, l'action est presque sensible. Il se dégage des bulles de gaz et la réaction est terminée après 6 jours. Les produits sont : du toluène régénéré, une huile bouillant au delà de 200° et un résidu solide. L'huile laisse déposer une petite quantité de cristaux qui proviennent sans doute d'un peu de bromotoluène solide existant encore dans le bromotoluène liquide. La majeure partie de l'huile aromatique distillait entre 272 et 273° ainsi un peu plus bas que le ditolyle liquide formé en même temps que le ditolyle solide ; néanmoins il doit constituer le ditolyle liquide.

Le bromotoluène solide étant attaqué beaucoup plus facilement que le sodium que l'isomère liquide, on peut utiliser cette différence pour priver entièrement ce dernier de bromotoluène solide. On dissout le mélange dans trois fois son poids de pétrole léger, et on y ajoute un quart du poids de sodium en répétant cette opération jusqu'à ce que le sodium reste inaltéré à la température ordinaire. Le bromotoluène liquide, ainsi purifié, bout à 180°,5-181°.

Sur les dibromotoluènes isomériques,
par **M. E. WROBLEWZKY** (1).

Lorsque, dans la dibromotoluidine obtenue par l'action du brome sur la métatoluidine, on remplace le groupe AzH^2 par de l'hydrogène il se forme un dibromotoluène isomérique avec ceux décrits antérieurement par l'auteur (2).

Dibromotoluène $C^7H^6Br^2$. On sature à froid de l'alcool par de l'acide nitreux, puis on y ajoute la dibromotoluidine. Il se forme de l'aldéhyde et la quantité à peu près théorique de dibromotoluène. Celui-ci cristallise en belles aiguilles, assez peu solubles dans l'alcool, bouillant à 239° et fusibles à 42°,5. Son dérivé mononitré cristallise en aiguilles fusibles à 59°.

(1) *Zeitschrift für Chemie*, t. VII, p. 209 (1871), n° 7.

(2) *Voy. Bulletin de la Soc. chimique*, t. XIII, p. 66, et t. XV, p. 251.

En traitant de même la dibromotoluidine produite par l'action du brome sur la paratoluidine, on obtient un autre *dibromotoluène* facilement soluble dans l'alcool, cristallisé en belles aiguilles fusibles à 60°, distillant à 241° et donnant un dérivé nitré fusible à 124°. Il peut exister six dibromotoluènes isomériques résultant simplement de substitutions dans le noyau. On en connaît actuellement cinq. Ce sont :

a) 1. 2. 4 ; — b) 1. 3. 4 ; — c) 1. 2. 3 ; — d) 1. 2. 5 ; — e) 1. 2. 6 ; — f) 1. 3. 5.

Le premier est dérivé du perbromure d'orthobromoparatoluidine ; le second est celui décrit par M. Fittig. Par bromuration de l'orthobromotoluène ou par décomposition du perbromure d'orthobromométatoluidine, on obtient la forme c) ou d). Celui dérivé, comme on l'a vu plus haut, de la dibromo-métatoluidine est constitué d'après c), d) ou e). Le cinquième est celui qui dérive de la dibromo-paratoluidine. Le sixième enfin est encore inconnu.

Sur quelques transformations des bromotoluidines isomériques,
par M. E. WBOBLEWSKY (1).

L'auteur a décrit dans une note précédente la chlorotoluidine obtenue par chloruration de la paratoluidine. En décomposant par l'alcool le dérivé diazoïque de cette base, on obtient l'orthochlorotoluène. Le parachlorotoluène a fourni deux isomères chloronitrés et deux chlorotoluidines isomériques dont les dérivés diazoïques forment, par l'action de l'alcool, 2 méthylchloro-phénétols. La bromotoluidine se comporte de même. Lorsqu'on décompose l'orthobromo-métatoluidine par l'alcool, on obtient un *bromocrésylol*, cristallisable en aiguilles et fusible à 88°,5.

Le dérivé diazoïque de l'*o.bromo-p.toluidine* donne naissance à l'orthobromotoluol, qui fournit par oxydation de l'acide *o.bromobenzoïque* fusible à 153°, mais pas traces d'un crésylol.

L'orthobromo-métatoluidine C_7H_6BrIm se produit lorsqu'on décompose par l'acide iodhydrique le dérivé diazoïque de l'*o.bromo-m.toluidine*. Il est liquide, ne se concrète pas à -20° , bout à 260°. Densité à 18° = 2,139. Son dérivé nitré, $C_7H_5(AzO_2)BrIm$, fusible à 86°, se sépare en prismes de sa solution alcoolique.

Sur la monobenzylurée, par M. CANNIZZARO (2).

La monobenzylurée, qui se forme en même temps que la dibenzylurée dans l'action du cyanate de potasse sur le chlorure de benzyle,

(1) *Zeitschrift für Chemie*, t. VII, p. 210 (1871), n° 7.

(2) *Gazetta Chimica Italiana*, t. I, p. 41. — *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. II, p. 412 (1871), n° 7.

cristallise en longues aiguilles blanches, solubles dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther, fusibles à 147-147°,5. Chauffée à 200°, elle donne de l'ammoniaque et un sublimé de dibenzylurée. Il est du reste aisé de préparer ces urées benzyliques en chauffant du chlorure de benzyle avec de l'urée et de l'alcool ; par l'addition d'eau, on sépare la monobenzylurée, qui s'y dissout, tandis que la dibenzylurée y est insoluble.

Sur le carbamate de benzyle,
par MM. CAMPISI et AMATO (1).

Les auteurs ont cherché à utiliser la méthode de préparation du carbamate d'éthyle de M. Bunte pour préparer le carbamate de benzyle. Le nitrate d'urée, chauffé avec de l'alcool benzylique à 100°, donne de l'urée dibenzylrique et de l'aldéhyde benzoïque, tandis qu'à 130-140°, il se forme du carbamate de benzyle, en même temps qu'un corps fusible à 151-152°,5, non encore étudié.

Transformation de l'acide bromo-benzoïque en acide isophtalique
par MM. E. ADOR et V. MEYER (2).

M. V. Meyer a transformé l'acide sulfobenzoïque en acide isophtalique (3). Les conclusions qu'il a tirées de cette réaction avaient besoin du contrôle de nouvelles expériences. Différentes tentatives faites pour transformer l'acide salicylique en acide phtalique, ou l'acide oxybenzoïque en acide isophtalique, restèrent sans résultat. On n'a pas pu, par la méthode de M. Hofmann, remplacer par du carboxyle le groupe AzH_2 de l'acide amidobenzoïque. On n'a pas mieux réussi à transformer l'acide chlorosalicylique en acide dicarboxé. On a essayé aussi en vain de transformer le bromobenzoate de méthyle par la méthode de M. Fittig : action du sodium en présence de l'iodure de méthyle.

Le bromobenzoate de méthyle cristallise dans l'alcool en belles tables, dures et transparentes, fusibles à 31-32°.

Les auteurs ont alors essayé de faire agir le formiate de soude sur l'acide bromobenzoïque, et ils ont obtenu ainsi de l'acide isophtalique. Cette formation démontre la position 1 et 3 des chaînes latérales dans les dérivés benzoïques de la série dite *ortho*. On fond du monobromobenzoate de potassium avec son poids de formiate de sodium, en n'opé-

(1) *Gazzetta Chimica Italiana*, t. 1, p. 39. — *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 412 (1871), n° 7.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 259 (1871), n° 5.

(3) *Bulletin de la Société chimique*, t. XIV, p. 321.

rent pas par grandes quantités à la fois; on reprend le produit fondu par l'eau, on acidule d'acide chlorhydrique et on agite avec de l'éther. L'acide isophtalique, purifié par ébullition avec de l'eau, pour le séparer de l'acide benzoïque qui l'accompagne, et par transformation en sel barytique, fond au-dessus de 300° , se sublime sans altération; il est soluble dans l'eau bouillante d'où il se dépose en flocons blancs formés d'aiguilles microscopiques. L'identité a été établie aussi par l'analyse et par l'étude des sels de laryum et d'argent. Il n'y a pas d'acides phthalique et téréphthalique formés en même temps.

L'acide isophtalique dérivé de l'isoxylène cristallise dans l'eau en longues aiguilles, tandis que celui dérivé de l'acide benzoïque se dépose en flocons cristallins. Pour lever tous les doutes, on l'a transformé en éther méthylique qui s'est trouvé parfaitement identique avec l'isophtalate de méthyle dérivé par M. Baeyer de l'acide mellitique; il était en longues aiguilles fusibles à $64-65^{\circ}$.

Sur les acides bromo- et dibromobenzoïque,
par M. Ed. ANGERSTEIN (1).

Action du brome sur le benzoate d'argent. D'après M. Peligot, l'acide bromobenzoïque qui prend naissance dans cette réaction fond vers 100° . Si l'on considère que les acides bromo- et parabromobenzoïque fondent beaucoup plus haut, à 153 et 251° , on arrive à penser que l'acide de M. Peligot est l'acide bromosalylique. Cet acide, d'après M. Kekulé, donne de l'acide salicylique par l'action de la potasse en fusion. Or, dans aucun cas l'acide benzoïque ne donne de dérivés méta par une substitution directe à l'hydrogène. L'acide de M. Peligot avait donc besoin d'être soumis à de nouvelles recherches.

Du benzoate d'argent sec fut soumis, au soleil, à l'action des vapeurs de brome. L'acide bromé formé fut séparé du bromure d'argent par dissolution dans l'éther. L'acide restant après évaporation de l'éther renferme en général de l'acide benzoïque, provenant de l'humidité condensée par le benzoate d'argent. C'est la présence de cet acide benzoïque qui a fourni à M. Peligot un point de fusion beaucoup trop bas. On sépare facilement cet acide benzoïque par une ébullition prolongée avec l'eau qui l'entraîne facilement. L'acide bromobenzoïque, privé ainsi d'acide benzoïque, fut transformé en sel barytique et celui-ci fut de nouveau décomposé par un acide. Cet acide bromobenzoïque fond à 152° comme celui obtenu par bromuration directe de l'acide

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLVIII, p. 1. Avril 1871.

benzoïque. Il renferme exactement $C^7H^5BrO^2$. Le sel barytique, qui est en petites aiguilles incolores, renferme $4H^2O$. L'acide nitrique le transforme en *acide β -bromonitrobenzoïque*, fusible à 139-140°.

L'*acide bromonitrobenzoïque β* ne fournit par réduction que de l'*acide méta-amidobenzoïque*.

Acide dibromobenzoïque $C^6H^3Br^2.COOH$. L'auteur traite 5 grammes d'acide benzoïque par 138,4 de brome, en présence de l'eau, vers 200° dans des tubes scellés. La réaction terminée, il décante la partie aqueuse et purifie l'acide dibromé formé, en le transformant en sel barytique. Quant au liquide aqueux, il renferme un peu d'acide dibromé dissous et de bromanile. Le dibromobenzoate de baryum est difficile à séparer des mono- et tribromobenzoates. On y arrive pourtant par cristallisations fractionnées, mais il faut opérer sur une quantité assez considérable de sel. Les premiers cristaux sont du tribromobenzoate de baryum; ceux qui se déposent ensuite sont le dibromobenzoate.

L'acide dibromobenzoïque $C^7H^4Br^2O^2$ séparé de son sel de baryum par un acide, est en petites aiguilles fusibles à 223-227° et sublimables. Il est peu soluble dans l'eau froide, soluble dans l'alcool et dans l'éther, qui l'abandonnent en fines aiguilles groupées en faisceaux. Il n'est pas volatil avec la vapeur d'eau.

Dibromobenzoate de baryum $(C^6H^3Br^2COO)^2Ba + 2H^2O$. Courtes aiguilles transparentes, peu solubles dans l'eau.

Le *sel de sodium* est assez soluble et cristallise mal. Le *sel de cuivre* forme un précipité vert pâle. Le *sel calcique* cristallise en lamelles brillantes. Le sel d'argent est un précipité blanc.

Il ne se forme pas d'acide dibromobenzoïque par l'action du brome sur le bromobenzoate d'argent.

Acide dibromonitrobenzoïque $C^6H^2Br^2(AzO^2).COOH$. L'acide dibromobenzoïque ne se transforme en acide nitré que sous l'influence de la chaleur (pour l'acide monobromobenzoïque, il faut au contraire refroidir son mélange avec l'acide nitrique). On chasse l'excès d'acide nitrique au bain-marie, et on dissout le résidu dans le carbonate de soude. Le dibromonitrobenzoate de sodium cristallise très-bien, et se est mélangé d'acides mono- et dibromés, c'est lui qui constitue cristallisation moyenne. L'*acide dibromonitrobenzoïque*, séparé de son sel de sodium, est peu soluble dans l'eau, dans laquelle il cristallise en aiguilles blanches. Il n'est pas volatil sans décomposition.

Le *sel de sodium* $C^6H^2Br^2(AzO^2)COONa + 3H^2O$ se sépare de ses solutions concentrées en grandes lames brillantes, et de ses solutions étendues

dues en longues aiguilles. Quand on le chauffe, il fuse et laisse un charbon volumineux.

Le sel de baryum $(C^6H^2Br^2(AzO^2)COO)^2Ba + 2H^2O$ est en fines aiguilles. Le sel d'argent est peu soluble et se sépare en flocons blancs. Le sel trontique cristallise en aiguilles déliées et soyeuses. Les sels de cuivre et de plomb forment des précipités insolubles.

Acide dibromamidobenzoïque $C^6H^2Br^2(AzH^2)COOH$. Il se forme par l'action de l'étain et de l'acide chlorhydrique bouillant sur le sel précédent et se sépare par le refroidissement. Il cristallise dans l'eau bouillante en flocons cristallins blancs. L'alcool aqueux bouillant le dissout facilement et l'abandonne en aiguilles. Il fond à 196° et n'est pas volatil sans décomposition.

Le liquide d'où s'est séparé primitivement l'acide dibromamidobenzoïque renferme de l'acide métamidobenzoïque qu'on précipite facilement à l'état de sel de cuivre, après avoir neutralisé la liqueur par du carbonate de soude. Cet acide métamidobenzoïque cristallise en longues aiguilles incolores, fusibles à $140-143^\circ$.

Sur les acides iodobenzoïques isomériques,
par M. P. GRIESS (1).

Dans son mémoire sur les dérivés de la benzine (2), M. Richter annonçait qu'il se proposait de préparer l'acide iodosalicylique, non encore étudié. L'auteur a déjà obtenu cet acide, il y a cinq ans, par l'action de l'acide iodhydrique sur le sulfate d'acide diazosalylique (dérivé de l'acide anthranilique). Il cristallise en longues aiguilles blanches, sublimables, peu solubles dans l'eau bouillante, facilement solubles dans l'alcool et dans l'éther. Il fond à 152° . Quant à l'acide iodobenzoïque, obtenu par l'action de l'acide iodhydrique sur l'acide diazoamidobenzoïque, il fond à 183° .

L'auteur rappelle qu'à la même époque, il a obtenu l'acide iododracyle par l'acide diazodracyle. Cet acide iodé (acide paraiodobenzoïque) a également été obtenu par M. Koerner, en 1867, par l'oxydation de l'iodotoluène.

Sur l'acide parasulfobenzoïque, par M. Ira. REMSEN (3).

Le sulfobenzoate de potassium donnant toujours, par l'action de la potasse fondue, un mélange d'acides oxy- et paroxybenzoïque (4), l'au-

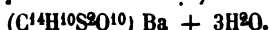
(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. iv, p. 521 (1871), n° 9.

(2) *Bulletin de la Société chimique*, t. xvi, p. 121.

(3) *Zeitschrift für Chemie*, t. vii, p. 199 (1871), n° 7.

(4) *Bulletin de la Société chimique*, t. xv, p. 256.

teur en a conclu que le sulfobenzoate brut renferme deux sels isomériques. En effet, si on le transforme en sel barytique acide, on obtient d'abord de belles aiguilles ne présentant aucune analogie avec le sulfobenzoate acide de baryum et renfermant, comme celui-ci :



Leur forme ne se modifie pas lorsqu'on les fait recristalliser. Les eaux mères de ces aiguilles fournissent les cristaux monocliniques du sulfobenzoate acide de baryum. Le premier sel, retransformé en sel potassique, donne, par l'action de la potasse, uniquement de l'*acide paroxybenzoïque*. C'est pourquoi l'auteur donne à l'acide de ce sel le nom d'*acide parasulfobenzoïque*. Quant au sel déposé dans les eaux mères, il fournit, comme produit *unique*, de l'acide oxybenzoïque.

Le *parasulfobenzoate acide de baryum* est peu soluble dans l'eau bouillante, à peu près insoluble à froid, et cristallise en aiguilles aplaties. Le sel de *potassium neutre* est aisément soluble dans l'eau et cristallise en aiguilles.

Notice préalable sur les dérivés amidés de l'orcine,

par M. J. STENHOUSE (1).

L'acide trinitro-orcinique traité par les réducteurs donne des dérivés amidés. La trinitro-orcine traitée par l'amalgame de sodium brunît d'abord, puis devient incolore. On obtient la triamido-orcine



il y a vraisemblablement des produits intermédiaires.

La triamido-orcine en solution alcaline s'oxyde rapidement à l'air et donne une liqueur magnifiquement colorée en bleu par l'amido-diamido-orcine $\text{C}^7\text{H}^5(\text{AzH}^2)(\text{AzH})^2\text{O}^2$. Le sulfate de cette base est peu soluble dans l'eau, il cristallise en paillettes d'un pourpre foncé. On l'obtient en ajoutant de l'acide sulfurique à la liqueur alcaline bleue. Le nitrate et l'oxalate ressemblent au sulfate, mais le nitrate est plus soluble. Le chlorhydrate est beaucoup plus soluble que le sulfate et se présente en aiguilles brunes et soyeuses. Le picrate forme des aiguilles ou des lames vertes à reflets irisés très-peu solubles. La base elle-même qu'on obtient en précipitant le chlorhydrate par l'ammoniaque, ou en neutralisant exactement la liqueur alcaline bleue, cristallise en aiguilles vertes, opaques et irisées, peu solubles dans l'ammoniaque faible, solubles dans la soude caustique, en donnant une belle couleur bleue qui disparaît lorsqu'on fait bouillir; il se dégage alors de l'ammoniaque.

(1) *Chemical News*, t. xxiii, p. 292.

Sur les éthers galliques,
par MM. Fr. ERNST et C. ZWINGER (1).

Les éthers galliques ont jusqu'à présent, disent les auteurs, passé inaperçus à cause de leur analogie avec l'acide gallique lui-même (2). Pour les obtenir, on dissout l'acide gallique dans l'alcool correspondant et l'on y fait passer un courant de gaz chlorhydrique sec, après quoi l'on évapore à siccité; il est même bon de chauffer le résidu jusqu'à fusion. En reprenant par l'eau bouillante, on dissout l'éther formé, qui cristallise ensuite par le refroidissement.

Ces éthers renferment $C^6H^2 \begin{Bmatrix} (OH)^3 \\ CO. OR \end{Bmatrix}$; ils sont en réalité acides et se rapprochent sous ce rapport du salicylate de méthyle.

Gallate d'éthyle, $C^6H^2 \begin{Bmatrix} (OH)^3 \\ COOC^2H^5 \end{Bmatrix} + 1/2H^2O$. Il cristallise de sa solution aqueuse en prismes rhomboïdaux jaunâtres, à faces terminales obliques. Ils fondent à 90° dans leur eau de cristallisation; mais séchés lentement, ils perdent leur eau sans fondre. Cet éther est peu soluble dans l'eau froide, facilement soluble dans l'alcool et dans l'éther. Ses solutions sont acides et amères. Il cristallise de sa solution chloroformique en longues aiguilles soyeuses et anhydres.

Les alcalis décomposent à froid l'éther gallique et produisent à chaud les mêmes réactions que sur l'acide gallique. Les carbonates alcalins sont décomposés avec effervescence et produisent au contact de l'air une décomposition particulière.

Les solutions d'éther gallique donnent avec la plupart des solutions métalliques des précipités qui ne paraissent pas avoir une composition constante. Celui de plomb est jaunâtre, il renferme 55 à 60 0/0 de plomb; ce précipité cristallise dans l'acide acétique, mais une partie de ce dernier reste combiné et les cristaux renferment 42,8 à 45,8 de plomb. Le précipité zincique est blanc et se colore par la dessiccation. Le précipité cuivrique est rouge-brun. Les sels ferreux produisent une coloration violette qui devient bleue à l'air; les sels ferriques donnent immédiatement une coloration bleue. Les sels d'argent et d'or sont réduits.

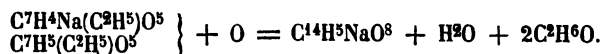
(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLIX, p. 27. Juillet 1871.

(2) Si les auteurs avaient consulté le *Jahresbericht* de 1864, ils n'ignoreraient pas que l'éther monogallique a été déjà obtenu par M. Grimaux, par le procédé qu'ils décrivent. Voir *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. II, p. 94.
 E. W.

Lorsqu'on ajoute un léger excès de bicarbonate de soude à une solution aqueuse chaude d'éther gallique, il se sépare après peu de temps de petits cristaux durs et jaunâtres. Par l'ébullition de la solution incolore, celle-ci jaunit, par suite d'une oxydation, et laisse déposer un précipité soyeux, d'un jaune citron. Les premiers cristaux renferment $C^7H^4Na(C^2H^5)O^5 + C^7H^5(C^2H^5)O^5$; ils ont une réaction légèrement alcaline. Chauffés entre deux verres de montre, ils donnent un sublimé d'éther gallique, tandis que la combinaison sodique qui reste est décomposée. Les cristaux, traités par l'acide chlorhydrique reproduisent l'éther gallique; leur solution donne avec les sels métalliques des combinaisons mal définies, comme l'éther lui-même.

Quant au précipité jaune citron, il est insoluble dans l'eau froide, soluble dans les alcalis avec une coloration jaune intense. Leur solution alcoolique laisse déposer par l'addition d'acide chlorhydrique, une poudre cristalline, jaune pâle, perdant de l'eau à 100° et donnant à une température plus élevée un résidu charbonneux renfermant de l'acide ellagique.

Le précipité jaune citron lui-même, un peu soluble dans l'eau bouillante et à réaction faiblement acide, est de l'*ellagate* acide de sodium $C^{14}H^5NaO^8 + H^2O$. On ne connaissait jusqu'à présent que l'*ellagate* sodique neutre. La formation de ce sel a lieu suivant l'équation :



Le bicarbonate de potasse ne se comporte pas à froid comme celui de soude, mais, à chaud, il se forme aussi de l'*ellagate*.

La solution ammoniacale de l'éther gallique fournit aussi par l'action de l'air de l'*ellagate* d'ammoniaque qui se sépare à l'état d'une poudre cristalline d'un jaune verdâtre; mais la solution commence par rougir. La solution ammoniacale de l'éther gallique peut servir de réactif pour l'oxygène.

Les auteurs n'ont pas réussi à préparer le *gallate de méthyle*.

Le *gallate d'amyle* $C^6H^2(OH)^3CO.O C^5H^{11}$ forme de fines aiguilles soyeuses anhydres, fusibles à 139° et se concrétant en une masse cristalline. Il se sublime en petites quantités, est soluble dans l'eau bouillante, peu soluble dans l'eau froide; sa saveur est amère. Il fond facilement dans l'eau chaude, et forme alors une huile jaune lorsque la quantité d'eau est insuffisante pour le dissoudre. Il est soluble à froid dans l'alcool et dans l'éther; à chaud dans le chloroforme. Il se comporte avec les alcalis comme le *gallate d'éthyle*.

Sur la formation de l'acide gallique, par M. SACC (1).

L'auteur a épuisé par l'éther 100 grammes de poudre de noix de galle. Il a obtenu 43 grammes d'acide tannique sec. La même quantité de poudre, mise à fermenter pendant trois mois avec l'eau, fournit 50 grammes d'acide gallique sec.

L'hypothèse qui fait de l'acide gallique un dérivé du tannin par doublement de celui-ci et élimination de sucre ne paraît donc pas exacte. Selon M. Sacc, l'acide tannique n'est qu'un anhydride de l'acide gallique.

Action de l'acide iodhydrique sur l'acide hydrophthalique, par M. C. WIZERSKI (2).

MM. Graebe et Born ont obtenu de l'acide hydrophthalique par l'action de l'amalgame de sodium sur l'acide phthalique. Il était à supposer qu'on arriverait à un produit de réduction plus avancé en employant un agent réducteur plus énergique.

L'acide iodhydrique n'agit qu'à 240-250° sur l'acide hydrophthalique ; la réaction est terminée après 6 heures. Le produit principal de cette réaction a été purifié par ébullition avec de l'eau, pour en chasser l'iode, et par cristallisation. Il s'est trouvé identique avec l'acide hexahydrophthalique, fusible à 207°. $C_8H_{12}O_4$ de M. Baeyer, et son rendement est assez considérable, c'est-à-dire de 60 à 65 %, tandis qu'il est très-faible par le procédé de M. Baeyer (par l'acide tétrahydrophthalique).

Comme produit secondaire, il se forme un acide fusible à 165-167°, plus soluble dans l'eau que le précédent. L'auteur le croit isomérique avec l'acide tétrahydrophthalique, que M. Baeyer a dérivé de l'acide hydroxyromellique. Enfin il se forme un hydrocarbure.

Sur une nouvelle série d'hydrocarbures aromatiques, par M. Th. ZINCKE (3).

scite, (4).

Oxydation du diphenyle-méthane et du benzyle-toluène. Le diphenyle-méthane (qui fond dans des tubes capillaires à 26-27°) n'est que difficilement oxydé par un mélange de bichromate de potasse et d'acide sulfurique. Il se transforme à la longue en une huile bouillant de 297

(1) *Comptes rendus*, t. LXXII, p. 766.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 558 (1871), n° 10.

(3) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 509 (1871), n° 9.

(4) *Bulletin de la Société chimique*, t. XV, p. 264 et 265.

à 300°, et se concrétant par le repos. Les cristaux, purifiés par expression, fondent à 26-26°,5 et cristallisent de nouveau en prismes obliques, transparents et brillants. Ce corps est de la *benzophénone*. Les deux atomes d'hydrogène du groupe CH_2 dans le diphenyleméthane sont donc remplacés par 1 atome d'oxygène $\text{C}^6\text{H}_5 - \text{CO} - \text{C}^6\text{H}_5$; le seul produit accessoire qui prenne naissance en même temps est un peu d'acide benzoïque.

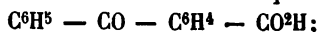
Le benzyle-toluène qui, d'après son mode de préparation, renferme $\text{C}^6\text{H}_5 - \text{CH}_2 - \text{C}^6\text{H}_4 - \text{CH}_3$,

doit fournir des acides par son oxydation. C'est en effet ce qui a lieu; il se forme une huile à point d'ébullition élevé, dont il sera question plus loin, un peu d'acides carbonique, benzoïque et acétique, et surtout un acide $\text{C}^{14}\text{H}^{10}\text{O}^3$. Par une oxydation plus modérée, à l'aide de l'acide azotique étendu, on obtient une petite quantité d'un acide $\text{C}^{14}\text{H}^{12}\text{O}^2$.

L'acide $\text{C}^{14}\text{H}^{10}\text{O}^3$ se sépare de ses sels, à froid, à l'état d'un précipité volumineux, se transformant par la dessiccation en une poudre blanche et légère; à chaud, il se sépare en petites aiguilles soyeuses. Cet acide est peu soluble dans l'eau froide, plus soluble à 100°; il se dissout facilement dans l'alcool, l'éther, l'acide acétique concentré, peu dans l'alcool faible, le chloroforme, la benzine, l'acide acétique étendu. Il se sépare en lamelles nacrées de ses solutions bouillantes dans l'alcool aigre et dans le chloroforme. L'acide acétique étendu et bouillant l'abandonne en aiguilles déliées. Cet acide se dissout dans l'acide sulfurique concentré, sans coloration. Il fond à 194-195°, et cristallise par le refroidissement. Chauffé plus fort, il fournit un sublimé formé de larges aiguilles enchevêtrées, ressemblant à l'acide benzoïque.

Le sel barytique $(\text{C}^{14}\text{H}^9\text{O}^3)^2\text{Ba} + \text{H}_2\text{O}$ se dépose par le refroidissement de sa solution en aiguilles groupées en faisceaux, perdant leur eau à 150-160°; les solutions concentrées l'abandonnent pendant l'évaporation à chaud en lamelles anhydres. Peu soluble dans l'eau froide, ce sel est insoluble dans l'alcool absolu. Le sel de calcium cristallise en aiguilles, avec $2\text{H}_2\text{O}$, il est plus soluble que le sel précédent. Le sel d'argent $\text{C}^{14}\text{H}^9\text{O}^3\text{Ag}$ est blanc, peu altérable, un peu soluble dans l'eau bouillante.

Cet acide est évidemment un acide acétonique.



l'auteur le nomme *acide benzoyle-benzoïque*. Dans certaines conditions, il fixe H^2 , et donne l'acide *benzhydryle-benzoïque*



cette transformation réussit avec le zinc et l'acide chlorhydrique, mais non avec l'amalgame de sodium.

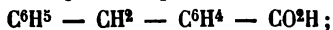
L'acide benzhydryle-benzoïque, mis en liberté de ses sels, se sépare en petites aiguilles enchevêtrées. Il est beaucoup plus soluble dans l'eau et dans l'alcool faible, surtout à chaud, que l'acide benzoyle-benzoïque; il est soluble dans l'alcool absolu et dans l'éther, difficilement dans le toluène et dans le chloroforme. Il fond à 164-165°, mais ne se sublime pas. Il se décompose par la chaleur en donnant un corps oléagineux et une résine rouge. Il se dissout dans l'acide sulfurique concentré avec une coloration jaune-rouge. Cette solution se trouble après quelques heures. Il régénère par le bichromate de potasse l'acide benzoyle-benzoïque, sans formation de produits accessoires.

Le sel de baryum ($C^{14}H^{11}O^3$) ^2Ba cristallise par l'évaporation lente en longues aiguilles étoilées assez solubles. Le sel calcique se dépose par le refroidissement en aiguilles blanches, renfermant $5H_2O$ qu'elles perdent à 150-160°, et qui s'effleurissent au-dessus de l'acide sulfurique.

Le sel d'argent ($C^{14}H^{11}O^3$) Ag est un précipité blanc soluble dans l'eau bouillante, et se colorant à 100° ou à la lumière.

L'acide benzhydryle-benzoïque possède quelques-uns des caractères de son isomère l'acide benzilique, dont il diffère sans doute par la position du carboxyle. L'acide benzilique, préparé par l'auteur pour le comparer à son nouvel acide, se sépare de même de ses solutions, mais en aiguilles plus volumineuses. Il fond à 150°, ne cristallise pas par le refroidissement et ne rougit qu'à 170-180°. Sa solution dans l'acide sulfurique concentré est pourpre, et ne s'altère pas après plusieurs jours. Le benzilate de baryum cristallise en masses feuilletées et fond lorsqu'on le chauffe sous l'eau. Par l'oxydation, il donne de la benzophénone. Il ne peut donc y avoir identité.

L'acide benzhydryle-benzoïque échange facilement son hydroxyle alcoolique contre de l'hydrogène. Lorsqu'on le chauffe à 150° avec de l'acide iodhydrique bouillant à 127° on obtient, sans produits accessoires, un acide $C^{14}H^{12}O^2$, isomère avec l'acide diphénylacétique obtenu par la réduction de l'acide benzilique. L'auteur le nomme *acide benzyle-benzoïque*, et le représente par



il se produit aussi en petite quantité lorsqu'on oxyde le benzyle-toluène par l'acide azotique étendu.

L'acide benzyle-benzoïque forme une poudre blanche légère, peu

soluble dans l'eau froide, se déposant de sa solution bouillante en aiguilles microscopiques, et de sa solution alcoolique en aiguilles ou en lamelles nacrées. Il est facilement soluble dans l'alcool absolu, dans l'éther et dans le chloroforme. Il fond à 154-155° et se sublime à une température plus élevée. L'acide sulfurique concentré le dissout sans coloration lorsqu'il est pur. Ses sels cristallisent mal et se séparent en grains ou en croûtes. Le *sel barytique* $(C^{14}H^{11}O^2)^2Ba$ est peu soluble dans l'eau et dans l'alcool faible. L'auteur l'a obtenu une fois en lamelles hydratées. Le *sel calcique* a plus de tendance à cristalliser; le *sel d'argent* $C^{14}H^{11}O^2Ag$ est un précipité blanc, rougissant facilement.

Par l'oxydation, l'acide benzyle-benzoïque régénère l'acide benzoyle-benzoïque. Distillé avec de la chaux, il fournit le diphenyle-méthane, que M. Jena a également obtenu avec le diphenylacétate de baryum.

L'acide benzyle-benzoïque ne se rencontre pas parmi les produits d'oxydation du benzyle-toluène, ce qui s'explique par la formation du produit oléagineux dont il a été question. Ce produit, bouillant à 307-312°, d'une odeur faiblement aromatique, a pour composition $C^{14}H^{12}O$; c'est de la méthyle-benzophénone



donnant de l'acide benzoyle-benzoïque lorsqu'on continue l'oxydation. Il paraît donc que dans cette oxydation le groupe CH^3 s'oxyde d'abord en donnant CO, puis seulement le groupe méthyle à l'état de carboxyle.

Sur l'eugénol et l'acide biméthoxybenzoïque,
par MM. C. GRAEBE et E. BORGEMANN (1).

L'eugénate de méthyle, obtenu par l'action de l'iodure de méthyle sur l'eugénate de sodium, est un liquide incolore, bouillant à 237-239°. Dissous dans l'acide acétique et additionné de 2 grammes de bichromate potassique en poudre, il fut chauffé deux ou trois jours au bain-marie. La solution fut alors étendue d'eau et agitée avec de l'éther pour dissoudre l'excès de méthyleugénol ainsi que l'acide formé par son oxydation. Celui-ci fut alors enlevé à la solution étherée par l'agitation avec une solution aqueuse de carbonate d'ammoniaque. La liqueur alcaline donne par l'addition d'un acide, après concentration, un acide cristallin qu'on purifie par cristallisation. Cet acide est l'*acide biméthoxybenzoïque* $C^6H^3(OCH^3)^2CO^2H$.

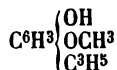
Cet acide ressemble beaucoup à l'acide anisique, il est peu soluble dans l'eau froide, plus soluble à l'ébullition, et facilement soluble

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLVIII, p. 282. Juin 1871.

dans l'alcool et dans l'éther. Il cristallise ou se sublime en aiguilles brillantes et incolores, fusibles à 179-180°. Ses solutions ne sont pas colorées par le chlorure ferrique. Le *biméthoxybenzoate d'argent* $C^6H_3(OCH^3)_2CO^2Ag$ cristallise dans l'eau bouillante en aiguilles groupées en faisceaux, peu solubles dans l'eau froide.

L'eugénate d'éthyle, qui bout à 251° et non à 240° comme l'indique M. Cahours, fournit par l'oxydation un acide analogue.

Cette oxydation est un argument en faveur de la formule



assignée par M. Erlenmeyer à l'acide eugénique.

Les auteurs n'ont pas pu transformer directement l'eugénol en un acide, pas plus que le crésylol dont le dérivé méthylique fournit l'acide anisique ou méthoxybenzoïque; c'est encore un fait qui assimile l'eugénol aux phénols.

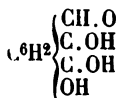
Sur la constitution de l'esculine, par M. H. SCHIFF (1).

L'auteur a déjà fait voir que l'esculine fournit, par l'action de l'anhydride acétique, de l'*hexacétylesculine* $C^{15}H^{10}(C^2H^3O)^6O^9$, et par l'action de l'aniline, de la *trianilesculine* $C^{15}H^{16}O^6(C^6H^5.Az)^3$.

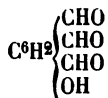
L'esculétine fournit de même de la *triacétylesculétine* $C^9H^3(C^2H^3O)^3O^4$ et de la *trianilesculétine* $C^9H^6O(C^6H^5.Az)^3$. Cette dernière, produite par l'action de l'aniline à 200°, forme une poudre amorphe brune, donnant une solution alcoolique rouge.

La *paraesculétine* possède la même composition que l'esculétine et les caractères d'une aldéhyde. Elle réduit à froid le tartrate cupropotassique, le nitrate d'argent, l'indigo, etc. Elle s'unit plus facilement à l'aniline, en donnant le même produit. Elle se distingue nettement de l'esculétine en ce qu'elle ne donne pas de dérivé acétylique.

Les formules de l'esculétine et de la paraesculétine :



Esculétine.

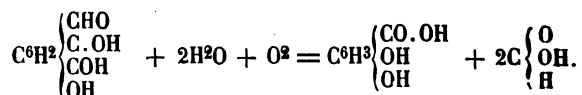


Paraesculétine.

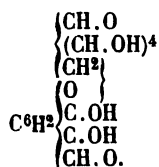
rendent bien compte des réactions de ces corps. Leur transformation en

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 472 (1871), n° 8.

acide formique et acide protocatéchique sous une action oxydante est alors exprimée par l'équation :



La formule de l'esculine devient alors :

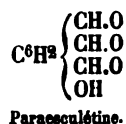
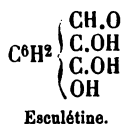
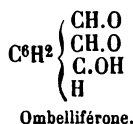


Cette formule rend compte de toutes les réactions de l'esculine et de la constitution de tous ses dérivés.

Sur l'ombelliférone, par M. H. HLASIWETZ (1).

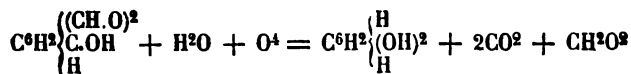
L'ombelliférone $\text{C}^9\text{H}^6\text{O}^3$ s'obtient le plus facilement par la distillation du galbanum, surtout si elle est poussée rapidement. Elle se distingue de l'esculétine $\text{C}^9\text{H}^6\text{O}^4$ par un atome d'oxygène en moins. Comme elle, elle présente une fluorescence bleue, en solution alcaline, et donne un dérivé tribromé. Tandis que l'esculétine donne de l'acide protocatéchique et de l'acide formique par l'action de la potasse en fusion, l'ombelliférone donne de la résorcine.

L'esculétine renferme des groupes alcooliques C.OH et un groupe aldéhydique CHO, dont l'existence est démontrée par l'existence du dérivé triacétylique. La paraesculétine, au contraire, ne donne pas de dérivé acétylique. Quant à l'ombelliférone, traitée à 100° par le chlorure d'acétyle, elle donne un dérivé *monoacétylique* $\text{C}^9\text{H}^5(\text{C}^2\text{H}^3\text{O})\text{O}^3$ peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool bouillant et cristallisable en belles aiguilles incolores. Sa formule, comparée à celles données par M. Schiff pour l'esculétine et la paraesculétine, est



(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 530 (1871), n° 10.

La formation de la résorcine a déjà lieu par l'action d'une lessive de potasse concentrée et bouillante, d'après l'équation



L'amalgame de sodium transforme l'ombelliférone, en solution alcaline, en acide ombellique $\text{C}^9\text{H}^{10}\text{O}^4$.

Recherches sur la constitution de l'acide phlorétique, et sur l'acide sulfohydrecinnamique, par M. L.-L. DE KONINCK (1).

Une des séries aromatiques les plus riches en isomères connus est celle des acides diatomiques unibasiques de la formule $\text{C}^9\text{H}^{10}\text{O}^3$; à cette série appartiennent : l'acide mélilotique, l'acide hydroparacoumarique, l'acide phényllactique, l'acide xylétinique, l'acide oxymésitylénique, l'acide phlorétique, l'acide isophlorétique et l'acide tropique. La constitution des cinq premiers est parfaitement connue, mais il n'en est pas de même des trois autres; l'auteur a essayé de combler cette lacune en cherchant à déterminer la constitution de l'acide phlorétique.

MM. Buchanan et Glaser, dans leur travail sur la synthèse de l'acide hydroparacoumarique (2), émettent l'hypothèse que l'acide phlorétique est de l'acide orthoxyphénylpropionique, correspondant aux acides mélilotique et hydroparacoumarique qui sont les acides *meta*- et *para*-oxyphénylpropioniques.

Pour vérifier cette hypothèse, l'auteur a cherché à transformer l'acide phlorétique en un bichlorure, en le soumettant à la distillation avec un excès de perchlorure de phosphore; mais cette réaction, comme l'a déjà constaté M. H. Hlasiwetz, ne fournit pas le monochlorure $\text{C}^6\text{H}^4\left\langle\begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{CH}^2-\text{CH}^2-\text{CO Cl} \end{array}\right.$.

Cette méthode faisant défaut, l'auteur a cherché à remplacer dans l'acide phlorétique le groupe OH par H. MM. Buchanan et Glaser étant arrivés à un dérivé *para* par l'intermédiaire des dérivés nitré et bromé, l'auteur a eu recours au dérivé sulfurique.

Pendant le cours de ses recherches, M. Barth fit connaître l'action de la potasse sur l'acide phlorétique, action qui donne naissance à de l'acide paroxybenzoïque.

(1) *Bulletin de l'Acad. Royale de Belgique*, t. xxx (1870). n° 8.

(2) *Bulletin de la Société chimique*, nouv. série, t. xiii, p. 77.

On ne pouvait donc plus espérer obtenir de l'acide phlorétique au moyen de la fusion du sulfohydrocinnamate de potassium, mais cette opération avait encore de l'intérêt, car elle pouvait fournir un nouvel acide, ou au moins des données permettant de déterminer la série à laquelle appartient l'acide sulfohydrocinnamique.

Tous les essais ont donné de l'acide benzoïque, dont l'identité a été constatée par sa manière de se sublimer, par son point de fusion et par l'analyse de son sel de baryum.

Acide sulfohydrocinnamique. Pour préparer cet acide, on dissout de l'acide hydrocinnamique dans un mélange d'acide sulfurique ordinaire et d'acide sulfurique fumant; on chauffe jusqu'à 125° pendant environ une heure, puis on verse la solution dans une assez grande quantité d'eau; l'acide hydrocinnamique non transformé se précipite en gouttelettes huileuses ou cristallise par refroidissement de la liqueur; on le sépare par décantation.

Pour séparer l'acide sulfurique de l'acide sulfoconjugué, on peut neutraliser par le carbonate de baryte, etc., mais le sel barytique étant peu soluble, ce procédé est long et difficile. Il vaut mieux utiliser la propriété que possède l'acide sulfoconjugué de former un sel de cuivre insoluble dans l'eau; on neutralise par le carbonate de sodium; on concentre la liqueur par évaporation et on enlève le sulfate de sodium qui cristallise par le refroidissement; on étend de nouveau avec de l'eau et on porte à l'ébullition; l'addition d'une dissolution de sulfate de cuivre détermine la formation d'un précipité bleu pâle qu'on laisse déposer et qu'on sépare par filtration.

Pour extraire l'acide de ce sel, on le met en suspension dans l'eau et l'on traite par un courant d'acide sulfhydrique.

L'acide *sulfohydrocinnamique* $C^9H^{10}SC^5$ est très-soluble dans l'eau; il est même déliquescent à l'air: une petite quantité laissée à l'air se trouve tantôt cristallisée, tantôt dissoute, suivant les conditions d'humidité et de température.

Il n'a pas été possible d'obtenir cet acide sous une forme convenable pour l'analyse, mais la composition de ses sels ne laisse pas de doute sur la formule qu'on doit lui attribuer.

Sulfohydrocinnamate acide de potassium $C^9H^9KSO^5$. Ce sel a été obtenu en précipitant exactement une dissolution de sulfohydrocinnamate acide de baryum par le sulfate neutre de potassium; il est très-soluble dans l'eau et se dépose de sa dissolution dans ce liquide sous forme de croûtes blanches; pour l'obtenir cristallisé, on ajoute de l'alcool à sa dissolution concentrée et chaude; il se dépose par refroidissement

en paillettes blanches nacrées; il est exempt d'eau de cristallisation.

Sulfohydrocinnamate neutre de potassium $2C^9H^8K^2SO^5 + H^2O$. On l'obtient en neutralisant une dissolution du sel précédent; il cristallise par refroidissement d'une dissolution saturée dans l'alcool étendu, en petits prismes clinorhombiques aplatis parallèlement à leur plan de symétrie; chauffé, il fond, se boursouffle en dégageant une odeur aromatique et laisse un charbon volumineux.

Sel neutre d'ammonium $C^9H^{10}SO^5, 2NH^3 + H^2O$. Ce sel se dépose par l'évaporation de sa solution aqueuse à l'état cristallin; on l'obtient plus beau et plus pur en ajoutant de l'alcool absolu à une dissolution aqueuse chaude et concentrée; il se dépose alors par refroidissement en lames rhombiques transparentes.

Sel acide de baryum $C^{18}H^{18}BaS^2O^{10} + 3H^2O$. Il se dépose en mamelons hérissés de pointes cristallines.

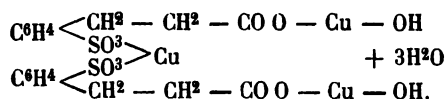
Sel neutre de baryum $C^9H^8BaSO^5 + H^2O$. Croûtes blanchâtres non cristallines.

Sel acide de cadmium $C^{18}H^{18}CdS^2O^{10} + 4H^2O$. Cristallise facilement.

Le sel neutre d'argent $C^9H^8Ag^2SO^5$ s'obtient en paillettes blanches et nacrées. Le sel acide se dédouble en sel neutre et acide libre.

Sel acide de cuivre $C^{18}H^{18}CuS^2O^{10} + 4H^2O$. En précipitant exactement une dissolution de sel acide de baryum par une dissolution de sulfate de cuivre, on obtient une liqueur verte qui, par concentration prend une couleur vert émeraude magnifique et laisse déposer un sel cristallisé vert-pomme et un sel bleu pâle amorphe, insoluble dans l'eau. Ce dernier est le *sulfohydrocinnamate basique de cuivre*; pour éviter sa formation, il faut ajouter à la liqueur une assez forte proportion d'acide libre.

Ce sel basique renferme $C^{18}H^{17}Cu^3S^2O^{12} + 3H^2O$; ce qui peut se traduire par la formule

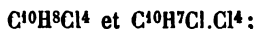


Action des vapeurs d'eau régale sur quelques hydrocarbures,
par M. N. BUNGE (1).

L'auteur a fait agir sur plusieurs hydrocarbures les vapeurs d'eau régale, renfermant $AzOCl$, dans l'espoir d'obtenir des combinaisons nitrosées; mais le résultat n'a pas été satisfaisant, ces vapeurs agissant

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. iv, p. 289 (1871), n° 5.

dans la plupart des cas comme du chlore libre. La naphthaline a fourni ainsi les chlorures



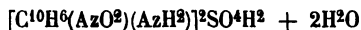
le phénol a donné le dérivé trichloré $C^6H^3Cl^3O$. L'acide benzoïque n'a pas été attaqué.

L'amylène, refroidi par de la glace, a fourni un liquide dense qui n'a pu être purifié à cause de sa facile altération; ce liquide renfermait du chlore et de l'azote et paraissait être un produit d'addition directe de l'amylène et de $AzOCl$.

Sur la mono- et la dinitronaphtaline,
par **MM. F. BEILSTEIN et A. KUHLBERG** (1).

La *mononitronaphtaline* produite en traitant à froid la naphthaline par l'acide nitrique ordinaire est aisément soluble dans le sulfure de carbone, moins bien dans l'alcool qui en dissout 2,81 % à 15°. Cristallisable en longues aiguilles jaunes, fusibles à 58°,5.

Nitramidonaphtaline $C^{10}H^6(AzO^2)(AzH^2)$. La binitronaphtaline, d'après Wood, donne par réduction de la ninaphtylamine $C^{10}H^8Az^2O$. Si l'on fait passer de l'hydrogène sulfuré sur de l' α -dinitronaphtaline arrosée d'alcool et d'ammoniaque, la réduction s'arrête à la formation de la naphthaline amido-nitrée. Le *sulfate* de cette base



cristallise en longues aiguilles incolores et brillantes, perdant leur eau sur l'acide sulfurique. La base libre se précipite par l'addition d'ammoniaque à ses sels, et peut cristalliser dans l'eau en petits cristaux rouges et brillants. Elle fond à 118-119°. L'azotate de cette base fut transformé en dérivé diazoïque qui donna, par l'action de l'alcool, une mononitronaphtaline identique avec la précédente.

Ces expériences démontrent que la naphthaline se comporte comme la benzine et que, dans la dinitronaphtaline α , les deux groupes AzO^2 sont disposés symétriquement. Le bichromate de potasse et l'acide sulfurique n'attaquent pas cette dinitronaphtaline, même par une ébullition de plusieurs jours.

Sur les dérivés quinoniques du thymol,
par **M. E. CARSTANJEN** (2).

Dans une série de recherches sur les dérivés nitrés et amidés du thymol, l'auteur a observé la facile oxydabilité du diamido-thymol, et

(1) *Zeitschrift für Chemie*, t. VII, p. 211 (1871), n° 7.

(2) *Journal für praktische Chemie*, nouv. sér., t. III, p. 50 (1871), n° 2.

sa transformation en un composé $C^{10}H^{12}O^3$, qui représente l'oxyquinone d'un hydrocarbure $C^{10}H^{14}$. Ce fait l'a engagé à soumettre les dérivés quinoniques du thymol à une révision. M. Lallemand, en oxydant le thymol, a obtenu des dérivés dans lesquels il a admis l'existence d'un plus grand nombre d'atomes de carbone que dans le thymol : ce sont le *thymoïle* et le *thymoïlol* $C^{12}H^{16}O^2$ et $C^{12}H^{18}O^2$, un composé intermédiaire, la *thyméide* $C^{24}H^{34}O^4$, enfin l'*oxythymoïle* $C^{12}H^{16}O^3$ (1).

L'analogie avec les dérivés quinoniques n'avait pas échappé à ce savant; mais la formule des composés qu'il a obtenus paraît invraisemblable.

L'auteur a préparé le thymoïle d'après le même procédé que M. Lallemand. C'est un corps cristallisant en belles tables prismatiques jaunes, fusibles à $45^{\circ},5$ (48° d'après Lallemand), et bouillant à 200° , très-peu solubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et dans l'éther. L'acide sulfurique et l'acide nitrique concentré le dissolvent sans altération et l'abandonnent par l'addition d'eau.

Les analyses de ce corps ont conduit l'auteur à la formule



Il le nomme *thymoquinone* pour le distinguer du thymoïle de M. Lallemand. L'acide sulfureux le transforme en une poudre cristalline blanche, soluble dans l'alcool et dans l'éther, cristallisable dans l'eau bouillante, qui constitue l'*hydrothymoquinone* fusible à $139^{\circ},5$ (thymoïlol de Lallemand, fusible à 145°), $C^{10}H^{14}O^2$. Le chlorure ferrique, l'acide azotique, etc., le transforment de nouveau facilement en thymoquinone. Dans sa préparation, il se forme d'abord un produit brillant noir, qui est la thyméide de Lallemand, et qui doit être envisagé comme de la thymoquinhydrone; l'auteur ne l'a pas isolée.

Action du brome sur la thymoquinone. Lorsqu'on chauffe la thymoquinone, sous l'eau, avec 2 molécules de brome, on obtient une huile rougeâtre qui, lavée à l'eau, se prend peu à peu en une masse cristalline, mélange de thymoquinones mono- et dibromée. Ce mélange se dissout dans l'alcool bouillant, et, par le refroidissement, il se dépose des lamelles brillantes, jaune-clair, fusibles à $73^{\circ},5$, et constituant la dibromothymoquinone



elle se colore peu à peu en rouge à la lumière. C'est un composé très-stable : l'acide sulfureux aqueux ne le réduit pas; traité par l'étain et l'acide chlorhydrique, il donne de l'hydrothymoquinone, le brome

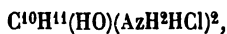
(1) *Annales de Chimie et de Physique*, [3], t. XLIX, p. 163.

étant remplacé par de l'hydrogène. Le bisulfite de soude ne l'attaque qu'à 130° en donnant un acide thymoquinone-sulfureux. La potasse le dissout à chaud, et par l'addition d'un acide, on sépare des flocons jaunes, constituant sans doute la dioxythymoquinone. L'aniline en solution alcoolique produit, avec la dibromothymoquinone, une solution d'un beau pourpre, abandonnant des lamelles cristallines de même couleur, peu solubles dans l'alcool froid. Ce nouveau dérivé est probablement de la *dianilidothymoquinone*



Monobromothymoquinone $C^{10}H^{11}Br(O^2)^2$. Elle se trouve dans les eaux mères de la précédente, et cristallise par l'évaporation lente en longues aiguilles jaunes, mais l'auteur n'a pas pu l'obtenir exempt de produit dibromé.

Oxythymoquinone $C^{10}H^{11}(HO)(O^2)^2$. Ce corps se forme dans l'action de la potasse sur la monobromothymoquinone impure qui s'y dissout; par l'addition d'un acide, il se précipite une poudre jaune qu'on peut sublimer, après dessiccation, en beaux cristaux écarlates. Mais il se produit aussi avec facilité par l'oxydation du chlorhydrate de diamidothymol



notamment sous l'influence du chlorure de platine à l'ébullition; l'oxythymoquinone distille avec la vapeur d'eau, et il ne reste en dissolution que du chloroplatinate d'ammoniaque.

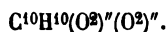
L'oxythymoquinone cristallise dans l'alcool en tables rhomboïdales dont les angles sont très-voisins de 90°; l'éther la dépose en cristaux allongés à faces courbes. Elle fond à 187° et se sublime en tables ou en longs cristaux aciculaires. Elle se dissout très-facilement dans les alcalis, avec une coloration pourpre, donnant des combinaisons très-solubles et difficiles à purifier. Les sels de plomb et d'argent donnent des précipités bruns. Le chlorure d'acétyle ne l'attaque pas, mais l'hydrogène de l'hydroxyle y est aisément remplacé par de l'éthyle, sous l'influence de l'iode d'éthyle. L'aniline en solution alcoolique agit facilement sur l'oxythymoquinone, et l'on obtient, après l'évaporation de la solution brun-pourpre et sublimation, de belles aiguilles bleu-violet, à éclat métallique, fusibles à 200° et très-solubles dans l'alcool. L'oxythymoquinone se dissout dans l'acide sulfurique sans altération à froid, mais si l'on chauffe l'eau on reprécipite un composé brun-verdâtre. L'acide azotique bouillant l'attaque.

L'acide sulfureux ne provoque pas la transformation de l'oxygène

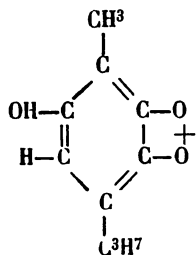
quinonique en hydroxyle, mais cela a lieu facilement par l'étain et l'acide chlorhydrique. Après avoir séparé l'étain par H^2S , on obtient une solution qui jaunit rapidement à l'air et laisse déposer après quelques temps des cristaux rouges d'oxythymoquinone régénérée. Mais si l'on opère l'évaporation et la dessiccation de la solution dans un courant d'acide carbonique, on obtient une masse cristalline blanche, très-soluble, s'oxydant rapidement à l'air, et qui constitue évidemment l'oxythymohydroquinone $C^{10}H^{14}(OH)^2$.

L'oxythymoquinone est différente de l'oxythymoïle de M. Lallemand, se formant par le thymoïle, sous l'influence des rayons solaires; cet oxythymoïle, notamment, n'est pas modifié par les alcalis.

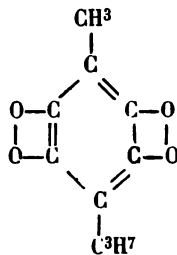
Dioxythymoquinone $C^{10}H^{10}(HO)^2(O^2)^2$. Cette combinaison se forme lorsqu'on dissout la dibromothymoquinone, humectée d'alcool, dans la potasse chaude et qu'on neutralise ensuite par un acide la solution brune ainsi obtenue. On obtient des flocons jaune-brun, solubles dans l'alcool et s'en séparant en cristaux souillés par une résine qu'il est difficile de leur enlever. On ne peut pas sublimer ce produit. Les alcalis le dissolvent avec une coloration bleue, et les acides reprécipitent de cette solution une masse jaune-orange. La dioxythymoquinone brute, chauffée avec une solution de chlorure ferrique, donne une solution qui, par le refroidissement, laisse déposer des paillettes jaunes que l'auteur pense être de la *thymodiquinone*



L'auteur termine par des considérations sur la constitution du thymol et de ses dérivés quinoniques; nous nous contenterons d'indiquer les formules de structure de l'oxythymoquinone et de la thymodiquinone;



Oxythymoquinone.



Thymodiquinone.

La première doit avoir un isomère, tandis qu'il ne peut y avoir qu'une seule thymodiquinone.

Sur l'acide camphorique, par M. Fel. WREDEK (1).

A l'occasion du travail de M. Kachler, dont nous avons donné un extrait (2), l'auteur annonce quelques faits sur le détail desquels il reviendra prochainement. Il a obtenu un *anhydride amidocamphorique*



et étudié ses réactions avec l'eau, l'acide azoteux, les alcalis et l'acide chlorhydrique. Il a étudié en outre l'action des acides chlorhydrique et iodhydrique, de diverses concentrations, sur l'acide camphorique; les produits d'oxydation de l'hydrocarbure C^8H^{14} , etc.

Quant à la combinaison de camphre et d'acide azotique mentionnée par M. Kachler, elle a été déjà observée, notamment par Brandes en 1833.

Pour préparer l'acide camphorique, l'auteur chauffe à 100° dans une fiole de 4 litres, dont le col est ajusté à un long tube dirigé dans la cheminée du laboratoire, une solution de 150 gr. de camphre dans 2 litres d'acide azotique de 1,27 de densité (acide du commerce étendu de 1/2 volume d'eau); il faut chauffer jusqu'à ce que les vapeurs qui s'échappent par le tube paraissent presque incolores, ce qui exige environ 50 heures. L'auteur a obtenu, avec 1 kil. 5 de camphre, environ 800 grammes d'acide camphorique pur. Le rendement est donc de 50 %, tandis que par la méthode ordinaire il atteint au maximum 36 %.

**Sur quelques dérivés de l'anthracène,
par M. W.-H. PERKIN (3).**

L'acide disulfodichloranthracénique $\text{C}^{14}\text{H}^6\text{Cl}^2(\text{HSO}^3)^2$, dont la formation a déjà été signalée ici (4), se prépare en dissolvant 1 partie de dichloranthracène dans 5 parties d'acide sulfurique fumant et chauffant au bain-marie, puis versant le produit dans de l'eau et saturant l'acide sulfurique libre par du carbonate de baryte. Après concentration, l'acide conjugué reste à l'état de sirop cristallin jaune qu'on fait essorer sur une brique poreuse. Cet acide est soluble dans l'eau et sa solution étendue, ainsi que celles de ses sels, présentent une belle fluorescence bleue. Les acides concentrés le précipitent de sa solution aqueuse.

Le sel de sodium forme de petits cristaux rouge-orange, solubles dans l'eau, renfermant à 100° $\text{C}^{14}\text{H}^6\text{Cl}^2(\text{NaSO}^3)^2$.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 570 (1871), n° 11.

(2) *Bulletin de la Société chimique*, t. XV, p. 279.

(3) *Journal of the Chemical Society*, [2], t. IX, p. 15.

(4) *Bulletin de la Société chimique*, t. XIV, p. 456.

Le *sel barytique* $C^{14}H^6Cl^2(SO^3)^2Ba$ est un précipité jaune serin brillant, presque insoluble dans l'eau. Le *sel strontique* se dépose en croûtes jaunes ou solubles. Le *sel calcaïque* est soluble et s'obtient en neutralisant directement le liquide acide primitif, séparant le sulfate de chaux et évaporant à sec.

Acide disulfodibromanthracénique $C^{14}H^6Br^2(HSO^3)^2$. Il s'obtient par l'action de l'acide sulfurique fumant sur le dibromanthracène. Le *sel so-lique* cristallise en aiguilles microscopiques jaunes, solubles dans l'eau.

Le *sel de baryum* $C^{14}H^6Br^2(SO^3)^2Ba$ forme un précipité jaune pâle, insoluble dans l'eau.

On a déjà vu quels sont les produits d'oxydation de ces acides sulfonconjugués.

L'auteur rappelle la fluorescence qui caractérise les dérivés anthracéniques et l'anthracène lui-même. La vapeur de ces composés ne paraît pas partager cette propriété. La couleur de l'étincelle électrique éclatant dans de la vapeur d'anthracène est d'un bleu foncé fournissant un spectre continu. Ce phénomène est indépendant de la fluorescence, car il se produit également dans la vapeur de naphthaline. Ce dernier hydrocarbure devient dans ce cas brun et oléagineux, tandis que l'anthracène n'est pas altéré.

Sur la constitution de l'alizarine et de la naphthazarine,

par M. Th. PETERSEN (1).

On connaît la formule de structure donnée par MM. Graebe et Liebermann l'alizarine. Ces savants admettent que les deux hydroxyles qui existent dans l'alizarine sont distribués dans un seul groupe benzique. Mais comme il y a quatre positions possibles, il s'ensuit que ces hydroxyles peuvent être groupés de six manières différentes : 1-2, 1-3, 1-4, 2-3, 2-4, 3-4 ; mais il est probable que les deux hydroxyles sont voisins l'un de l'autre, ce qui réduit à trois le nombre de ces combinaisons.

La dinitranthraquinone décrite récemment par MM. Böttger et Petersen résulte évidemment de l'acide disulfanthraquinonique, correspondant à l'alizarine, par remplacement de HSO^3 par AzO^2 . Ces mêmes chimistes ont obtenu par l'action de l'acide sulfurique sur cette dinitranthraquinone une matière colorante violette $C^{14}H^8Az^2O^4$, qui, l'après de nouvelles études, est de la *diimidohydroxylanthraquinone*.

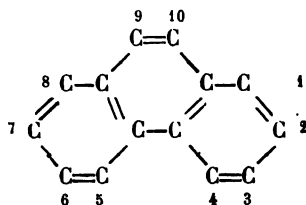
Si l'on fait passer un courant d'acide azoteux dans la solution héro-alcoolique de ce dérivé, elle se décolore peu à peu et laisse poser des grains et des flocons brun foncé. On concentre par distilla-

¹⁾ *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 17, p. 301 (1871), n° 6.

tion, on verse le produit dans l'eau et on recueille les flocons résineux, jaune-orange, qui se déposent. Ce corps, qu'il faut dessécher sur l'acide sulfurique et non par la chaleur, à cause de sa facile fusibilité, donne à une température élevée des aiguilles aplaties, orthorhombiques, ou des lamelles d'une belle couleur, variant du jaune à l'hyacinthe, et douées de reflets jaune verdâtre; en même temps, il se répand une odeur safranée rappelant celle de l'anthraquinone. Ces aiguilles, qui se ramollissent à 142°, sont presque insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'éther, solubles dans l'alcool, surtout à chaud. L'acide sulfurique concentré les dissout avec une couleur orange; la potasse avec une couleur rouge framboise. La fusion avec de la potasse produit de l'alizarine.

La formule de ce composé est $C^{14}H^7AzO^5$; l'auteur l'envisage comme de l'*oximidodihydroxylanthraquinone*; sa formation rappelle celle de l'oximidonaphtol par le diimidonaphtol, l'acide azoteux agissant dans ce cas comme oxydant. La matière violette étant traitée par l'acide nitrique concentré donne une solution brune d'où l'addition d'eau sépare des flocons jaunes, un peu solubles, donnant avec la potasse une solution d'un rouge-violet foncé et qui paraissent constituer la *dinitrodihydroxylanthraquinone*.

Continuant à discuter la position des hydroxyles dans l'alizarine, l'auteur conclut en leur assignant les positions 2 et 3, l'oxygène occupant les positions 9 et 10 dans le groupement.



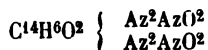
Parmi les nombreux isomères que prévoit la théorie pour les dérivés disubstitués de l'anthraquinone, l'auteur désigne par α ceux qui offrent les mêmes positions que l'alizarine et par β ceux qui présentent les positions 1, 2, 9, 10. La dinitranthraquinone β ne fournit pas d'alizarine par l'action de la potasse en fusion, mais un corps ayant les caractères d'un acide, que l'auteur n'a pas encore étudié, mais qu'il pense être l'isomère β de l'alizarine. Ce corps se dissout dans la potasse avec une coloration brune et les acides le reprécipitent en flocons bruns d'un acide nitré sublimable.

Si l'acide chrysophanique est réellement un isomère de l'alizarine, ce que les considérations et les recherches de MM. Graebe et Liebermann rendent vraisemblable (Voy. *Bull. Soc. chim.*, t. XIV, p. 69), il est probable que les groupes HO y occupent les positions 1 et 8 voisines de l'oxygène quinonique. Cela explique pourquoi cet acide donne facilement un dérivé tétranitré, ce que ne fait pas l'alizarine. Dans l'acide chrysamique les 4 groupes AzO^2 occuperaient alors les positions 2, 3, 6, 7.

Après avoir établi que les groupes hydroxyles occupent dans l'alizarine les positions 3 et 4, l'auteur tire des conclusions analogues relativement à la constitution de la naphthalizarine, dans laquelle l'oxygène quinonique occupant les positions 2 et 3, l'hydroxyle occupe 6 et 7 du noyau naphthaline.

Si l'on chauffe pendant très-peu de temps de l' α -dinitranthraquinone avec de l'acide sulfurique concentré, on obtient par le refroidissement de petits cristaux prismatiques d'un jaune clair, que l'auteur pense être de l'acide α -dinitranthraquinone-disulfureux.

Relativement à la dioximidanthraquinone, l'auteur remarque qu'elle doit constituer le premier produit de l'action de l'acide azoteux sur la diamidanthraquinone. En même temps, il se forme un dérivé azoïque explosible, brun, soluble dans la potasse avec dégagement d'azote et donnant de l'alizarine par l'action de la potasse fondue. L'analyse de ce corps conduit à la formule du *nitrite de tétrazoanthraquinone*



Sur le pyrène, par M. C. GRAEBE (1).

Ce mémoire développe et complète les faits signalés dans une première note (2). Les hydrocarbures du goudron de houille, supérieurs à l'anthracène, privés du sulfure de carbone qui avait servi à les dissoudre, sont dissous dans l'alcool, et la solution alcoolique est additionnée d'une solution alcoolique d'acide picrique aussi longtemps que le précipité cristallin rouge se produit. On lave ce précipité à l'alcool, puis on le décompose par l'ammoniaque. Le pyrène $C^{16}H^{10}$, ainsi mis en liberté, est lavé à l'eau, puis soumis à des recristallisations dans l'alcool jusqu'à ce qu'il fonde à 140-142°. Il bout bien au delà de 366° et se sublime difficilement, en petites tables.

Le pyrène se nitre très-facilement par l'acide azotique de 1,2 de den-

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLVIII, p. 285. Juin 1871.

(2) *Bulletin de la Société chimique*, t. XIV, p. 413.

sité étendu de 4 volumes d'eau et bouillant. L'acide concentré le transforme en dinitro- et tétranitropyrène; dans aucun cas il n'y a formation d'un acide.

Le nitropyrène fond à 140-142° comme le pyrène lui-même, mais se décompose à une température plus élevée.

Le *binitropyrène* $C^{16}H^8(AzO^2)^2$ se forme par l'action de l'acide azotique bouillant, de 1,45 de densité. On l'épuise à l'alcool bouillant, dans lequel il est peu soluble, pour lui enlever du mononitropyrène, puis on le fait cristalliser dans l'acide acétique concentré et bouillant, qui l'abandonne par le refroidissement en fines aiguilles jaunes. Cette couleur passe au brun vers 150°, puis le produit se décompose. L'ébullition prolongée avec de l'acide de 1,5 de densité le transforme en tétranitropyrène.

Tétranitropyrène $C^{16}H^6(AzO^2)^4$. Il cristallise dans l'acide acétique bouillant en lamelles jaunes ou en aiguilles aplaties, à peine solubles dans l'alcool, l'éther et la benzine, un peu plus dans l'acide acétique bouillant. Nous n'avons rien à ajouter à ce qui a été dit des dérivés bromés du pyrène et de la pyrène-quinone.

Hydrure de pyrène. L'amalgame de sodium n'agit pas à chaud sur la solution alcoolique du pyrène. L'acide iodhydrique bouillant à 127° transforme cet hydrocarbure en un hydrure; l'opération se fait vers 200° avec addition de phosphore. En faisant cristalliser le produit dans l'alcool, on obtient des prismes ou des aiguilles, qui constituent l'*hexahydrure de pyrène* $C^{16}H^{16}$. Cet hydrure, qui se dissout dans l'éther, la benzine et l'alcool bouillant, se distingue du pyrène en ce qu'il ne se combine pas à l'acide picrique. Le passage à travers un tube chauffé au rouge le transforme de nouveau en pyrène.

Outre cet hexahydrure, il se forme des dérivés encore plus hydrogénés.

Sur le chrysène, par M. C. LIEBERMANN (1).

Dans une note antérieure (2) l'auteur a indiqué l'origine et le mode d'extraction du chrysène. Dans le mémoire actuel, il entre dans des détails plus circonstanciés, auxquels nous devons renvoyer le lecteur.

Le chrysène $C^{18}H^{12}$ est très-peu soluble à froid dans l'alcool, l'éther, la benzine, l'acide acétique; il l'est un peu plus dans le sulfure de carbone. L'acide acétique bouillant et les hydrocarbures liquides su-

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLVIII, p. 299 Juin 1871.

(2) *Bulletin de la Société chimique*, t. XIV, p. 71.

périeurs du goudron de houille bouillants le dissolvent plus facilement et l'abandonnent par le refroidissement en petites lamelles jaunes et brillantes; l'alcool bouillant l'abandonne en lames rhomboïdales plus grandes. Il bout à une température bien supérieure à 350°. On a vu quelle est l'action des acides sulfurique et nitrique, du brome et du chlore. L'acide chromique le transforme en chrysoquinone et donne même de l'acide phtalique si son action est poussée plus loin. L'acide picrique forme avec le chrysène une combinaison cristallisable dans la benzine bouillante en longues aiguilles d'un orange brunâtre.

On obtient le chrysène en lamelles incolores, à reflets bleuâtres, lorsqu'on traite le chrysène jaune par l'acide iodhydrique ou par l'acide chromique, qui agissent d'abord en détruisant sa matière colorante jaune. Ce chrysène incolore fond à 248-250°. Il colore l'acide sulfurique concentré en beau bleu, et son picrate est d'un jaune orange pur. Du reste, il se comporte comme le chrysène jaune et il n'est pas probable qu'il constitue un isomère.

Mononitrochrysène $C^{18}H^{11}(AzO^2)$. Il se forme par l'action de l'acide azotique sur la solution alcoolique du chrysène jaune; sa production est très-lente. Pour le séparer du chrysène non attaqué, il suffit de distiller l'alcool jusqu'à ce qu'il se sépare des lamelles jaune orange et l'ajouter ensuite de l'eau à la solution filtrée. Le chrysène non attaqué s'est transformé en chrysène incolore, dont la nitrification est des plus difficiles. On peut préparer ainsi très-facilement ce chrysène, qu'il suffit de traiter par la potasse bouillante pour le débarrasser de la petite quantité de dérivé nitré qui l'accompagne. Les impuretés qui accompagnent le chrysène jaune le rendent donc plus attaquable.

Tétranitrochrysène $C^{18}H^8(AzO^2)^4$. On dissout le chrysène dans l'acide azotique fumant, et après quelques heures on précipite la solution par l'eau. C'est une poudre jaune qui se résinifie par l'action de l'étain et de l'acide chlorhydrique.

Par l'action de l'acide azotique à 170°, on obtient un acide azoté déliquescant. Laurent a décrit un dérivé nitré rouge qui, d'après la formule du chrysène adoptée par l'auteur, est le chrysène trinitré.

Bromochrysène. Le brome agit sur la solution sulfocarbonique du chrysène: il se dégage de l'acide bromhydrique et il se forme des aiguilles blanches, cristallisables dans la benzine, paraissant être un mélange de di- et de tribromochrysène.

Chrysoquinone. On a déjà décrit la préparation et les propriétés de ce composé (*loc. cit.*); l'auteur en a depuis étudié quelques dérivés.

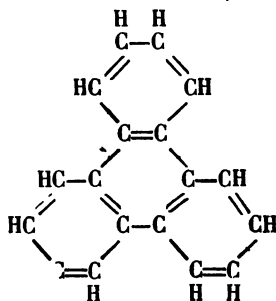
Chrysohydroquinone. En faisant bouillir la chrysoquinone avec de la poudre de zinc et de la potasse, on obtient un liquide jaune d'où les acides séparent, à l'abri de l'air, des flocons presque incolores de chrysohydroquinone se transformant très-facilement en quinone, par exemple par la dessiccation à 200°. La solution sulfurique, qui est d'un jaune vert, devient peu à peu bleue lorsqu'on l'agite avec de l'air ; cette coloration bleue caractérise la dissolution de la chrysoquinone dans l'acide sulfurique concentré.

Dichloro-chrysoquinone et décachlorochrysène. Lorsqu'on traite une molécule de chrysoquinone, dissoute dans l'oxychlorure de phosphore par 2 mol. de PCl_5 à 200°, on obtient une substance verte incristallisable, soluble seulement dans le sulfure de carbone et dans l'oxychlorure de phosphore, d'où l'eau la sépare à l'état résineux et l'alcool en flocons d'un jaune pâle, renfermant à peu près $\text{C}^{18}\text{H}^8\text{Cl}^{10}\text{O}^2$. Par l'action d'un excès de PCl_5 l'oxygène est également remplacé par du chlore, en même temps que 6 at. d'hydrogène. On obtient du décachlorochrysène $\text{C}^{18}\text{H}^2\text{Cl}^{10}$ incristallisable et précipitable par l'eau à l'état d'une résine jaune-rouge, soluble dans le sulfure de carbone.

En continuant l'action de l'acide chromique sur la chrysoquinone, on obtient une substance jaune, qui paraît être une seconde quinone chrysénique, et, finalement, de l'acide phthalique.

Tétranitrochrysoquinone $\text{C}^{18}\text{H}^8(\text{AzO}_2)^4\text{O}^2$. On l'obtient par l'action de l'acide azotique fumant sur la quinone ; elle se sépare sous la forme d'un précipité jaune lorsqu'après quelques heures on ajoute de l'eau à la solution.

Constitution du chrysène. Cette constitution est évidemment analogue à celles de la naphthaline et de l'anthracène, et l'auteur pense que la formule suivante en rend le mieux compte, si l'on se rappelle que M. Berthelot a obtenu ce corps en partant de la benzine :



Sur l'acridine, par MM. C. GRAEBE et H. CARO (1).

Nous avons rendu compte (2) d'une première note sur cette base, extraite par les auteurs de l'anthracène brut (portion du goudron de houille distillant de 300 à 360°). Pour purifier des quantités notables d'acridine, on la dissout dans l'acide chlorhydrique étendu et chaud, et on ajoute à la solution de l'acide chlorhydrique concentré, dans lequel le chlorhydrate d'acridine est peu soluble.

L'acridine libre est incolore, néanmoins en cristaux volumineux elle est brunâtre. Elle se sépare de sa solution aqueuse en larges aiguilles ou en lamelles, et de sa solution alcoolique en prismes bien déterminés, rhomboïdaux droits, surmontés d'un dôme, avec les faces a, b, p, q. Rapport des axes = 0,6556 : 1 : 0,3346. $p : p = 113^{\circ}30$; $p : b = 123^{\circ}5$; $q : q = 143^{\circ},5$; $q : b = 108^{\circ}30$ (P. Groth). Aux propriétés déjà indiquées, nous ajouterons les suivantes : l'acridine $C^{12}H^9Az$ ou $C^{24}H^{18}Az^2$ a une réaction fortement alcaline et est douée d'une odeur spéciale qui se manifeste surtout à chaud. Elle est très-stable; l'acide nitrique la transforme en un dérivé nitré. A 200°, elle donne avec l'acide sulfurique un acide sulfoconjugué qui paraît être un acide trisulfureux. La potasse ne l'altère pas, même à 280°; à cette température, l'acide chlorhydrique est sans action. Les agents oxydants l'attaquent à peine. Le chlorate de potassium, en présence de l'acide chlorhydrique, l'attaque et fournit une substance rouge-brun. L'iodure d'éthyle s'y ajoute sans substitution. L'amalgame de sodium l'attaque facilement.

L'acridine forme des sels peu stables en présence de l'eau, et ces sels forment deux séries. Les sels sont jaunes, et leurs solutions, lorsqu'elles sont incolores par transparence, sont d'un beau bleu par réflexion, ou vertes si la solution est concentrée.

Sulfate d'acridine $C^{24}H^{18}Az^2 \cdot H^2SO^4 + H^2O$. Aiguilles d'un jaune d'or ou prismes volumineux, s'effleurissant au-dessus de l'acide sulfurique. La dernière molécule d'eau se dégage vers 80 ou 160°, en même temps qu'un peu d'acridine, séparation qui a aussi lieu en petite quantité par l'ébullition de la solution. Il est peu soluble dans l'eau froide et dans l'alcool, assez soluble dans l'eau bouillante. On obtient un sel acide $(C^{24}H^{18}Az^2)^2 \cdot 3H^2SO^4$, en aiguilles jaunes, par l'addition d'alcool à la solution acide du sel précédent. Ce sel acide est très-soluble et se transforme par l'eau en sel neutre.

Chlorhydrate d'acridine $C^{24}H^{18}Az^2 \cdot 2HCl + 2H^2O$. Il cristallise de sa

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLVIII, p. 265. Juin 1871.

(2) *Bulletin de la Société chimique*, t. XIV, p. 415.

solution bouillante en longs prismes d'un jaune brunâtre; il faut laver ces cristaux à l'acide chlorhydrique faible, l'eau pure leur enlevant de l'acide. Par la dessiccation sur l'acide sulfurique, ils s'effleurissent et deviennent jaunes. Les deux dernières molécules d'eau ne peuvent pas être chassées sans entraîner de l'acide chlorhydrique. Ce sel est beaucoup plus soluble à l'ébullition qu'à froid; il est peu soluble dans l'alcool et dans l'acide chlorhydrique.

Le *chloroplatinate* $C^{24}H^{18}Az^2 \cdot 2HCl \cdot PtCl^4$ forme un précipité cristallin composé d'aiguilles microscopiques, à peine solubles dans l'eau, décomposables à l'ébullition. Le *chloraurate* $C^{24}H^{18}Az^2 \cdot 2HCl \cdot 2AuCl^3$ est un précipité cristallin jaune, insoluble dans l'eau. Le *chloromercure* $(C^{24}H^{18}Az^2 \cdot 2HCl \cdot HgCl^2)$ est un précipité jaunâtre et insoluble.

Chromate acide. Précipité jaune, soluble dans beaucoup d'eau bouillante et s'en séparant en aiguilles d'un jaune orange, fort peu solubles dans l'eau froide. On utilise la formation de ce sel pour la purification de l'acridine. Chauffé, ce sel perd de l'acridine inaltérée et il reste de l'oxyde de chrome.

L'*azotate d'acridine* est soluble et cristallisable en aiguilles jaunes.

Periodure d'acridine. L'iodhydrate d'acridine en solution donne avec la teinture d'iode un précipité cristallin brun, soluble dans l'alcool bouillant, qui abandonne le sel $C^{24}H^{18}Az^2 \cdot 2HI + I^2$. Ce sont des tables d'un rouge-brun foncé, peu solubles dans l'alcool froid. Leur solution alcoolique est précipitée par l'eau. L'eau bouillante décompose ce sel en donnant de l'iode libre et de l'iodhydrate d'acridine; l'acide sulfureux produit une décomposition analogue. Les auteurs ont également obtenu un periodure renfermant I^4 au lieu de I^2 .

Lorsqu'on chauffe l'acridine avec de l'iodure d'éthyle, on obtient deux combinaisons. L'une, soluble dans l'eau et cristallisable en petites aiguilles rouges; l'autre, moins soluble et formant des aiguilles rougeâtres plus volumineuses. Ces sels se décomposent lorsqu'on les fait recristalliser, et le premier, qui paraît renfermer $C^{24}H^{18}Az^2 \cdot C^2H^5I$, se transforme facilement dans le sel peu soluble, avec mise en liberté d'acridine. Le second sel paraît renfermer $C^{24}H^{18}Az^2 \cdot 2C^2H^5I$.

Dérivés nitrés de l'acridine. L'acridine est facilement attaquée par l'acide azotique de 1,45 de densité et donne, suivant la durée de l'action, les produits di- ou trinitrés. Ces deux produits se forment en général simultanément, et sont faciles à séparer, le second ne se combinant plus aux acides. Il suffit donc d'ajouter de l'eau au produit de la réaction. La *dinitracridine* reste dissoute à l'état d'azotate, la *tétranitracridine* se sépare à l'état d'un précipité jaune orange. On précipite

la première par l'ammoniaque et on la fait recristalliser dans l'alcool bouillant. Par le refroidissement, il se sépare des lamelles d'un jaune d'or et les eaux mères fournissent, par le repos ou par l'évaporation, des cristaux mamelonnés. Les lamelles sont de l'*α-binitracridine* facile à purifier par recristallisation; les seconds cristaux constituent la modification *β*.

α-binitracridine $C^{24}H^{16}(AzO^2)^2Az^2$. Elle fond à 214° et se sublime sans altération. Elle est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool froid et dans l'éther, soluble dans l'alcool bouillant et dans le chloroforme. Ses sels sont analogues à ceux de l'acridine, mais ne présentent pas la même fluorescence bleue. Le sulfate se sépare par refroidissement en aiguilles jaunes ou en prismes. Le chlorhydrate et l'iodhydrate forment des prismes solubles : il existe aussi un periodure.

β-binitracridine. Lamelles ou tables groupées en mamelons, très-solubles dans l'alcool bouillant, peu à froid, insolubles dans l'eau. Elle fond à 154° .

Tétranitracridine $C^{24}H^{14}(AzO^2)^4Az^2$. Se sépare par l'addition d'eau à la solution nitrique, à l'état d'un précipité rougeâtre, qu'on lave à l'eau et qu'on fait cristalliser dans l'acide acétique concentré, d'où il se dépose en tables d'un jaune rougeâtre. Elle est peu soluble dans l'alcool, l'éther et la benzine. Elle ne se combine pas aux acides.

Hydracridine $C^{24}H^{20}Az^2$. L'amalgame de sodium, en agissant sur les solutions d'acridine, donne deux produits insolubles dans l'eau et non combinables aux acides. Le mieux est d'opérer avec une solution alcoolique qu'on fait bouillir au réfrigérant ascendant. Il se sépare une substance blanche qui, après refroidissement, est mélangée de prismes incolores. Lorsque toute la base est réduite, on distille l'alcool, et on ajoute de l'eau acidulée au résidu pour dissoudre les dernières traces d'acridine. La masse insoluble étant alors traitée par l'alcool bouillant cède à celui-ci de l'hydracridine, qui cristallise par le refroidissement, tandis qu'il reste une substance blanche.

L'hydracridine est peu soluble dans l'alcool froid, soluble dans l'éther, insoluble dans l'eau. Elle fond à 169° et se sublime en prismes, en se décomposant légèrement. Lorsqu'on la fait passer à travers un tube chauffé au rouge, elle donne de l'acridine exempte d'hydracridine. Les acides chlorhydrique et sulfurique étendus ne l'attaquent pas. L'acide sulfurique concentré la dissout à froid et l'abandonne de nouveau par addition d'eau. Si l'on chauffe la solution sulfurique à 100° l'addition d'ammoniaque en sépare de l'acridine. L'acide chromique étendu la transforme en chromate d'acridine. L'amalgame de sodium

agit sur la solution bouillante en donnant la substance blanche que les auteurs nomment hydracridine insoluble. Chauffée à 200° avec de l'acide iodhydrique concentré, elle donne de l'iodhydrate d'acridine et d'une base liquide où facilement fusible.

Hydracridine insoluble. La substance blanche formée en même temps que l'hydracridine n'a pas été obtenue à l'état de pureté; elle était toujours mélangée de globules de mercure métallique; mais le rapport du carbone à l'hydrogène y est le même que dans l'hydracridine. Ce composé est insoluble dans l'alcool, l'éther, la benzine, le sulfure de carbone et le chloroforme. La nitrobenzine bouillante la dissout, mais la transforme en acridine; il en est de même de l'acide sulfurique concentré. Chauffée, elle se volatilise en donnant un mélange d'acridine et d'hydracridine.

Recherches sur l'essence de géranium indien,
par M. O. JACOBSEN (1).

L'auteur a opéré sur deux échantillons de cette essence; l'un et l'autre renfermaient du cuivre, auquel ils devaient peut-être leur couleur verdâtre. L'un de ces échantillons (densité à 20° = 0,887) renfermait 8 % d'alcool; l'autre, un peu plus épais (densité 0,910), était falsifié par 20 % d'huile grasse et possédait une réaction acide due à la présence d'un peu d'acide valérianique.

L'essence de géranium, indépendamment de ces impuretés, est presque entièrement formée d'une huile $C^{10}H^{18}O$, bouillant à 232-233°, que l'auteur nomme *géraniol*. Ceci est en contradiction avec les indications de M. Gladstone, d'après lequel l'essence de géranium est formée de plusieurs corps qu'on ne peut séparer que difficilement par distillation.

Le *géraniol* est isomère avec le bornéol ainsi qu'avec le principe essentiel des huiles de cajepout, de houblon, de coriandre et d'*osmiotopsis asteriscoïdes*. C'est un liquide incolore, très-réfringent, inactif sur la lumière polarisée, insoluble dans l'eau, miscible à l'alcool et à l'éther; son odeur rappelle celle de la rose. Il ne se solidifie pas à -15°. Il ne s'altère que lentement à l'air et laisse alors à la distillation une masse visqueuse brune, existant aussi dans l'essence brute. Densité à 15° = 0,8831; à 21° = 0,8813.

Lorsqu'on chauffe le *géraniol* à 50° avec du chlorure de calcium cristallisé, puis qu'on expose le liquide filtré à -10°, on obtient une

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLVII, p. 232. Février 1871.

combinaison cristallisée $2C^{10}H^{18}O + CaCl^2$, décomposable par la chaleur et par l'eau.

L'action de la potasse fondue sur le géraniol donne naissance à de l'acide valérianique; cet acide se forme aussi en petite quantité par l'ébullition avec la baryte ou la potasse, ou par celle du permanganate. Traité par un mélange de bichromate de potasse et d'acide sulfurique, le géraniol fournit de l'acide valérianique qui distille, et de l'acide succinique.

L'acide azotique de 1,2 de densité attaque énergiquement le géraniol; il se forme des produits volatils, parmi lesquels la nitrobenzine et l'acide cyanhydrique, un acide résineux jaune et, par une ébullition prolongée, de l'acide oxalique, mais aucun acide correspondant à l'acide camphorique. Si l'on ne chauffe qu'à 80° et qu'on ajoute de l'eau avant que la réaction soit vive, on obtient divers produits liquides, camphrés, bouillant les uns plus haut, les autres plus bas que le géraniol.

Les acides se combinent au géraniol, avec élimination d'eau, en donnant des éthers correspondant à ceux que donne le bornéol.

Le chlorure $C^{10}H^{17}Cl$ se forme par l'action du gaz chlorhydrique sur le géraniol ou en chauffant celui-ci pendant longtemps, à 80° , avec de l'acide chlorhydrique aqueux. C'est un liquide jaunâtre, sans action sur la lumière polarisée, ne se solidifiant pas à 15° , d'une odeur camphrée et aromatique. Densité à $20^\circ = 1,020$. La distillation le décompose; il en est de même de la potasse alcoolique et de l'ammoniaque, qui agissent lentement à froid, rapidement à chaud. Le nitrate d'argent le décompose immédiatement d'une manière complète.

Le bromure et l'iodure de géraniol se forment par l'action, à froid, du bromure ou de l'iodure de potassium sur la solution alcoolique du chlorure; ce sont des liquides oléagineux denses, se décomposant plus facilement que le chlorure; l'iodure se colore à l'air. On obtient de même le cyanure, le sulfocyanate, le valérianate, le cinnamate et le benzoate. Les deux derniers se forment aussi lorsqu'on chauffe à 200° le géraniol avec les acides cinnamique ou benzoïque; ils sont épais, mais ne se solidifient pas à -10° . Tous ces éthers se décomposent par la distillation.

L'éther du géraniol $C^{20}H^{34}O$ se forme lorsqu'on chauffe à $180-200^\circ$ le chlorure de géraniol avec du géraniol ou 3 à 4 fois son poids d'eau; on l'obtient aussi en chauffant au bain-marie le chlorure avec de la potasse alcoolique. On rectifie le produit sur de la potasse solide; c'est un

liquide incolore, plus léger que l'eau, d'une odeur de menthe et bouillant à 187-190°.

On obtient un *sulfure* à l'état d'un liquide jaunâtre dense, d'une odeur désagréable, lorsqu'on chauffe le chlorure avec une solution alcoolique de sulfure de potassium. Ce sulfure n'est pas distillable, et il se décompose en donnant de l'acide sulfureux et l'hydrocarbure du géraniol. Ce sulfure donne avec le chlorure mercurique une combinaison insoluble dans l'alcool.

Le *géraniène* $C^{10}H^{16}$ se produit par l'action du chlorure de zinc sur le géraniol. C'est un liquide mobile, incolore, inactif, d'une odeur caractéristique, bouillant après rectification sur le sodium à 162-164°. Densité à 20° = 0,842. Il s'oxyde rapidement à l'air. Il donne un chlorhydrate liquide. On n'a pas pu en obtenir l'hydrate.

Sur l'hématoxyline, par M. Fr. REIM (1).

L'hématoxyline renferme, comme l'avait supposé Gerhardt, $C^{16}H^{14}O^6$, après dessiccation à 130°, et son produit d'oxydation, l'hématéine, $C^{16}H^{12}O^6$. Mais on n'en connaît pas de dérivés qui puissent rendre compte de sa constitution. C'est une matière à saveur sucrée, ne donnant presque que de l'acide oxalique par les agents oxydants, et qui n'est pas susceptible d'être nitrée. Elle ne donne pas de dérivés chlorés définis et ne se combine pas à l'hydrogène naissant. Le pentachlorure de phosphore l'attaque, mais les produits de décomposition ne fournissent aucun composé défini. Traitée par le chlorate de potasse et l'acide chlorhydrique, elle ne donne, de même, que des produits résineux. On arrive à des résultats tout aussi peu satisfaisants lorsqu'on la soumet à l'action de la poudre de zinc ou de l'acide iodhydrique.

Le *chlorure d'acétyle* attaque l'hématoxyline en donnant une *masse* sirupeuse jaune, d'où l'eau sépare des flocons caillebotés blancs. Ceux-ci sont solubles dans l'alcool chaud ou dans l'acide acétique, et leur solution concentrée se prend par le refroidissement en une bouillie de fines aiguilles soyeuses. Ces opérations doivent être conduites rapidement à cause de la coloration que ce corps prend au contact de l'air, quand il est humide. Séchés à 100°, ces cristaux ont donné à l'analyse des chiffres conduisant à la formule $C^{16}H^8(C^2H^3O)^6O^6$; il y a donc eu 6 atomes d'hydrogène remplacés par de l'acétyle, et on peut en conclure que les 6 atomes d'oxygène de l'hématoxyline y sont contenus à l'état d'hydroxyle.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. iv, p. 329 (1871), n° 6.

Le chlorure de benzoyle produit un dérivé analogue, mais beaucoup plus difficile à purifier.

Lorsqu'on ajoute quelques gouttes d'acide azotique concentré dans une solution de 1 p. d'hématoxyline dans 50 p. d'éther, il se produit une coloration jaune, puis brune, et il se dépose de petits cristaux d'un brun rouge. Ce composé se dissout dans l'eau bouillante et la solution se prend en gelée par le refroidissement. Cette gelée, séchée dans le vide, laisse un vernis feuilleté à reflets de cantharides. Ce corps ne cristallise pas non plus de sa solution alcoolique. L'ammoniaque et les alcalis le colorent en bleu-violet.

Les cristaux déposés de la solution étherée renferment de l'eau qu'ils ne perdent qu'incomplètement à 100° ; si l'on pousse la dessiccation à 130° , le composé devient plus foncé, en prenant une teinte verdâtre. C'est l'hématéine $C^{16}H^{12}O^6 + 3H^2O$; elle perd $2H^2O$ sur l'acide sulfurique et toute l'eau à 130° . La formation de l'hématéine par l'ammoniaque et l'air, observée par Erdmann, n'est due qu'à une oxydation pure et simple.

L'hématéine se transforme facilement de nouveau en hématoxyline. c'est ce qui a lieu par l'action du zinc et de l'acide sulfurique ou par celle de l'acide sulfureux.

L'hématoxyline, fondue avec 4 fois son poids de potasse, fournit de l'acide pyrogallique $C^6H^6O^3$.

L'auteur tire de ses expériences les conclusions suivantes :

- 1° L'hématoxyline ne possède pas la constitution des matières sucrées analogues à la phloroglucine;
- 2° Elle constitue un dérivé des matières dites aromatiques;
- 3° Elle se comporte comme une hydroquinone à l'égard des agents oxydants faibles, pour donner l'hématéine, qui présente avec elle les mêmes relations que la quinone avec l'hydroquinone;
- 4° Elle renferme 6 groupes hydroxyle.

Mais ces faits ne sont pas suffisants pour établir la formule de structure de l'hématoxyline.

L'hématéine $C^{16}H^{12}O^6$ diffère de l'alizarine $C^{14}H^8O^4$ par $C^2H^4O^2$; l'auteur veut tenter quelques expériences pour vérifier cette relation.

La combinaison qui se rapproche le plus de l'hématoxyline est la brésiline $C^{22}H^{20}O^7$, qui renferme C^6H^6O en plus.

Bolley a fait voir que cette brésiline fournit de l'acide picrique par l'action de l'acide azotique, et ce produit ne se forme pas avec l'hématoxyline. Ceci semblerait indiquer que la brésiline est un dérivé phénique de l'hématoxyline. il est à remarquer seulement que ce que

Bolley prenait pour de l'acide picrique est de l'acide styphnique (trinitrorésorcine d'après M. Schreder).

La brésiline fournit de la brésiléine cristallisée dans les mêmes circonstances qui donnent naissance à l'hématéine.

Sur une nouvelle matière colorante bleue dérivée de l'ésérine,
par M. PETIT (1).

L'ésérine ou calabarine est exactement neutralisée par l'acide sulfurique étendu et additionnée d'ammoniaque. La liqueur mise au bain-marie devient successivement rouge, jaune, verte et bleue; évaporée à sec, elle laisse une substance d'un beau bleu, soluble dans l'eau et dans l'alcool, cristallisant en prismes allongés, teignant fortement la soie en bleu sans mordants.

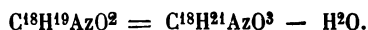
La solution bleue traitée par les acides devient violet pourpre par transmission, et paraît rouge carmin et trouble par réflexion.

En traitant l'ésérine directement par l'ammoniaque, on obtient, au lieu de matière bleue, une matière verdâtre, beaucoup moins soluble et se dissolvant en rouge dans les acides.

Action du chlorure de zinc sur la codéine,
par MM. A. MATTHIESSEN et W. BURNSIDE (2).

La morphine, traitée par le chlorure de zinc, perd de l'eau et se transforme en apomorphine, suivant des expériences encore inédites. Des essais furent faits pour préparer de même une apocodéine (codéine moins 1 moléc. d'eau).

Lorsqu'on chauffe du chlorhydrate de codéine avec une solution concentrée de chlorure de zinc à 170-180°, la codéine est décomposée. Par le refroidissement, il se sépare une masse goudronneuse brunâtre. C'est du chlorhydrate d'apocodéine presque pur. Pour purifier la base, ce sel fut redissous à plusieurs reprises dans l'eau, reprécipité par un excès d'acide chlorhydrique, puis décomposé par le carbonate de soude. Par un traitement à l'éther, on dissout l'apocodéine qui reste à l'état d'une masse gommeuse rougeâtre après l'évaporation de l'éther. Cette base renferme :



Elle est soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, presque insoluble dans l'eau. Le chlorhydrate d'apocodéine



(1) *Comptes rendus*, t. LXXII, p. 569.

(2) *Proceedings of the Royal Society*, t. XIX, p. 71. — *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLVIII, p. 131. Avril 1871.

est soluble dans l'eau, incristallisable, précipitable par un excès d'acide.

Les réactions de l'apocodéine sont à peu près les mêmes que celles de l'apomorphine; seulement la coloration rouge produite par l'acide nitrique est beaucoup plus stable. La base elle-même est beaucoup moins altérable que l'apomorphine, et d'une préparation plus sûre. Le chlorhydrate d'apocodéine est amorphe, tandis que celui d'apomorphine est cristallisable. L'action thérapeutique des deux bases est aussi différente; l'apomorphine est beaucoup plus énergique; toutes deux agissent comme émétiques.

On pouvait supposer que l'acide iodhydrique agirait sur la codéine pour lui enlever du méthyle et la transformer en morphine. Néanmoins, il ne se forme pas trace d'iodure de méthyle, mais on obtient l'iodhydrate d'une nouvelle base.

Sur les periodures des alcaloïdes organiques,
par **M. JOERGENSEN** (1).

Nous ne ferons que mentionner ce mémoire, d'une grande étendue, contenant un grand nombre de faits intéressants. Il date déjà du mois d'avril 1869, mais il n'avait été imprimé qu'en langue danoise. L'auteur en avait présenté un extrait à la Société chimique de Berlin. Nous avons rendu compte de cet extrait dans le *Bulletin de la Société chimique*. t. XIII, p. 179.

Action du phosphore sur l'essence de térébenthine aérée,
par **MM. KOEHLER** et **SCHIMPF** (2).

M. Personne a montré, par des expériences intéressantes, que l'essence de térébenthine ordinaire, contenant de l'oxygène et de l'eau, est un excellent contre-poison du phosphore; les auteurs confirment les résultats de M. Personne et considèrent l'action de l'essence de térébenthine oxygénée comme le résultat de la formation d'une combinaison phosphorée inoffensive et éliminable par les urines. Ce composé, déjà décrit par Jonas (3), s'obtient en ajoutant peu à peu à 1 kilogr. d'essence ordinaire portée à 40° cent. 25 grammes de phosphore. Il faut avoir soin d'enlever le matras du feu dès que le phosphore est fondu. On agite. Par le refroidissement, il se sépare d'abord un peu de phosphore en excès, qui passe rapidement à la modification rouge, puis

(1) *Journal für praktische Chemie*, nouv. sér., t. II, p. 433, et t. III, p. 145 et 328.

(2) *Dingler's Polyt. Journal*, t. CXCIX, p. 510.

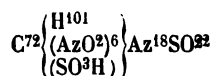
(3) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. XXXIV, p. 238.

une matière cristalline qui augmente par l'évaporation du dissolvant. Le composé cristallin purifié par expression et dissolution dans l'alcool est blanc, à réaction acide, altérable à l'air, qui le convertit en une masse poisseuse contenant de l'acide phosphorique. Il est soluble dans l'alcool, l'éther, l'essence de pétrole, la benzine et les alcalis. Le sel de baryte de cet acide correspond à la formule $C^{72}H^{101}PhO^2Ba$. Vers 50°, l'acide térébenthophosphoreux fond et se décompose. Chauffé à 40° dans un courant d'hydrogène, il donne de l'hydrogène phosphoré spontanément inflammable. On a pu en administrer à des lapins de 0,03 à 0,3 gram. (en solution alcoolique) sans produire d'accident.

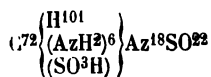
Sur quelques dérivés de l'albumine, par M. O. LOEW (1).

30 grammes d'albumine en poudre fine ont été ajoutés par petites portions à un mélange de 90^{cc} d'acide nitrique fumant et de 270^{cc} d'acide sulfurique concentré dans un vase soigneusement refroidi. Tout s'est dissous sans dégagement de vapeur mitreuse.

Au bout de dix heures, on a versé le mélange dans 15 fois son volume d'eau. Une portion de la matière albuminoïde est restée dissoute, mais des flocons volumineux se sont précipités; on les a lavés à l'eau froide, puis à l'eau chaude, et séchés. Ils ont donné une poudre jaune clair, douée d'une légère saveur amère, insoluble dans l'eau, dans des acides dilués et dans l'alcool, soluble dans les alcalis étendus, en donnant une liqueur rougeâtre qui se décompose par la chaleur. La composition du nouveau corps en fait un acide albumine-hexanitro-monosulfoné.



On l'a dissous dans l'ammoniaque, puis la solution a été saturée d'hydrogène sulfuré. La liqueur a été chauffée dans une fiole jusqu'à ce que tout le sulfhydrate se fût dégagé; on a filtré pour séparer le soufre, puis on a précipité par l'acide acétique. Le précipité, lavé à l'eau et à l'alcool, présenté la composition d'un acide albumino-hexamido-monosulfoné.



C'est une poudre jaune-brun, presque insipide, insoluble dans les acides étendus, soluble dans l'acide chlorhydrique concentré et dans

(1) *Chemical News*, t. xxiii, p. 254.

les alcalis. Les solutions alcalines la décomposent à chaud en donnant de l'ammoniaque. Le nouveau corps est violemment attaqué par l'acide azotique avec production de vapeur nitreuses. L'auteur étudie le produit de la réaction de l'acide sulfurique sur l'albumine.

Sur la leucine extraite des matières protéiques d'origine végétale.
par MM. H. BITTHAUSEN et U. KREUSLER (1).

Les auteurs ont extrait de la leucine d'un certain nombre de matières protéiques d'origine végétale ; en en faisant le dosage d'azote, ils ont remarqué que la leucine, même mélangée avec 120 fois son poids de chaux sodée, ne fournit pas la proportion exigée d'azote, et qu'il convient de la mélanger avec une certaine quantité de sucre de canne pour obtenir une décomposition complète. La leucine pure n'est pas précipitée par les nitrates de mercure, comme l'a indiqué R. Hoffmann ; ce n'est que lorsque la leucine n'a pas été complètement débarrassée d'acides glutamique et aspartique qu'il se forme un précipité.

Lorsqu'on fait bouillir une solution de leucine assez étendue pendant quelque temps avec un excès d'hydrate d'oxyde de cuivre, une partie de celui-ci se dissout et de petites écailles brillantes, d'un bleu-violet clair, se déposent pendant l'ébullition, le refroidissement et l'évaporation du liquide bleuâtre. Une partie de ce composé, qui renferme $3(\text{C}^6\text{H}^{13}\text{AzO}_2) \cdot 2\text{CuO}$, exige 2517 p. d'eau froide pour se dissoudre.

Les auteurs ont analysé le produit qui se forme lorsqu'on fait bouillir une solution de leucine avec une solution d'acétate de cuivre et qu'a fait connaître M. Kohler sans en donner la composition (2) ; ils lui assignent la formule $7(\text{C}^6\text{H}^{13}\text{AzO}_2) \cdot 4\text{CuO}$.

Sur les acides aspartique et glutamique que renferment les produits de décomposition des matières protéiques,
par MM. H. BITTHAUSEN et U. KREUSLER (3).

Toutes les matières albuminoïdes d'origine végétale fournissent, lorsqu'on les décompose par l'acide sulfurique dilué, en outre de la tyrosine et de la leucine, des acides aspartique et glutamique. Les substances examinées ont été : la légumine des petits pois, des fèves de marais et de l'avoine, la caséine du gluten de froment, la conglutine des lupins et des amandes, la fibrine du maïs, la mucéine, un mé-

(1) *Journal für praktische Chemie*, nouv. sér., t. III, p. 307 (1871).

(2) *Bulletin de la Société chimique*. Nouv. sér., t. V, p. 390.

(3) *Journal für praktische Chemie*, nouv. sér., t. III, p. 314 (1871).

lange de glutine, de mucédine et de fibrine de gluten, préparé avec le gluten de froment ; ces matières ont fourni l'un et l'autre acide.

Les proportions de ces acides sont très-variables, même quand on suit le même mode de traitement.

Les matières protéiques du gluten, y compris celles de la caséine du gluten, de la fibrine du maïs, de la cong lutine du lupin et des amandes, fournissent de l'acide glutamique en abondance et de l'acide aspartique en moindre porportion ; la légumine des légumineuses donne naissance à moins d'acide glutamique et à une plus grande quantité d'acide aspartique.

Les nombres suivants, tout en n'étant pas absolument rigoureux, donnent une idée de la proportion de ces acides.

Matières protéiques.	Acide aspartique.	Acide glutamique.
100 p. en poids ont donné :		
1. Mucédine	non déterminé.	23 %
2. Fibrine du maïs	1,4 %	10,0
3. Mélange de glutine, de mu- cédine et de fibrine,	1,1	8,8
4. Caséine du gluten	0,33	5,3
5. Conglutine (du lupin)	2,0	3,5
6. Légumine (des fèves de marais)	3,5	1,5

Ce tableau fait voir que les matières protéiques, se décomposant d'une manière diverse, diffèrent nécessairement entre elles ; que la gluten du froment est la source la plus avantageuse d'acide glutamique, et que la cong lutine, qu'on prépare facilement en grande quantité, convient à la préparation du même acide ainsi que de l'acide aspartique.

Il ressort des recherches de M. Kreuzler (1) que les matières protéiques d'origine animale fournissent de l'acide aspartique en faible quantité et point d'acide glutamique ; le premier est donc un produit de décomposition commun à toutes les matières protéiques, et se range à côté de la tyrosine et de la leucine.

(1) *Bulletin de la Société chimique*, t. XIII, p. 438.

CHIMIE ANIMALE.

Sur les excréments de chauve-souris, par M. O. POPP (1).

D'après l'auteur, les excréments des chauve-souris d'Egypte renferment les $\frac{4}{5}$ cinquièmes d'urée cristallisée. Les excréments des chauve-souris d'Europe (*Rhinolophus Hipposideras*), au contraire, ne renferment pas traces d'urée ni d'acide urique, mais des sels ammoniacaux. Ils paraissent principalement formés d'élythres d'insectes. La soude en extrait une matière humique brune. Il est probable que c'est grâce au climat chaud et sec de l'Egypte que les excréments des chauves-souris de ce pays renferment encore l'urée qui y était originairement contenue.

Sur l'acide sarcolactique, par M. EBLENMEYER (2).

L'auteur, en s'occupant de l'étude des isomères de l'acide lactique, a trouvé les faits suivants. D'après M. Engelhardt, le sarcolactate de zinc se dissoudrait dans 2,23 d'alcool chaud ou froid; l'auteur a constaté au contraire que ce sel était moins soluble dans l'alcool que dans l'eau; comme ces solutions présentent fréquemment le phénomène de la sursaturation, on pourrait expliquer de cette manière la grande solubilité signalée par M. Engelhardt. La transformation de l'acide sarcolactique en acide malonique opérée par M. Dossios par les agents d'oxydation ne lui a pas non plus réussi. Il n'a pu enfin, comme l'indique M. Wislicenus, précipiter d'une solution aqueuse concentrée, à l'aide de l'alcool, un sel cristallisé et un sel amorphe; il n'a obtenu que des cristaux très-fins, qui pendant la nuit se transformaient en poudre amorphe. Pour expliquer ces divergences, l'auteur se demande s'il n'existerait pas deux acides sarcolactiques dont l'un fournirait un sel de zinc soluble et de l'acide malonique, et annonce qu'il poursuit ses recherches dans cette voie.

Sur une nouvelle base retirée de l'extrait de viande,

par **M. H. WEIDEL (3).**

L'auteur a retiré de l'extrait de viande une base nouvelle, qu'il nomme *carnine* et à laquelle il attribue une part de l'efficacité de l'extrait comme aliment.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLVIII, p. 115. Avril 1871.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLVIII, p. 262. Mai 1871.

(3) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLVIN, p. 353. Juin 1871.

Pour préparer cette base, on dissout l'extrait de viande dans 5 à 6 parties d'eau chaude et on précipite la solution par l'eau de baryte concentrée, en évitant d'en ajouter un excès, puis on précipite la liqueur filtrée et refroidie par du sous-acétate de plomb. Ce précipité, qui est d'un brun clair, renferme presque toute la carnine à l'état de combinaison plombique qu'on peut séparer du précipité, grâce à sa solubilité dans l'eau bouillante. On filtre cette solution aqueuse et on y fait passer un courant d'hydrogène sulfuré, on filtre et on concentre à un petit volume. Par le repos, une partie de la carnine se dépose alors quelquefois à l'état de grumeaux cristallins très-colorés. On sépare ce premier dépôt et on ajoute de l'azotate d'argent, qui y produit un précipité abondant formé de chlorure d'argent et d'une combinaison argentique de la carnine, très-peu soluble dans l'ammoniaque et qu'on sépare par conséquent facilement du chlorure. Après l'avoir traitée par l'ammoniaque, on la lave à l'eau; on la délave dans de l'eau bouillante pour la décomposer par l'hydrogène sulfuré, puis on filtre de nouveau et l'on évapore. Il n'y a plus qu'à décolorer par le charbon la carnine qui se dépose alors, ce qui n'a pas lieu sans perte. Le rendement est d'environ 1 0/0.

La carnine est très-peu soluble dans l'eau froide, facilement soluble dans l'eau bouillante, d'où elle se dépose en grumeaux cristallins se desséchant en une masse crayeuse, légère et sans éclat. Elle est insoluble dans l'alcool et dans l'éther. Sa saveur, d'abord nulle, ne tarde pas à devenir amère. Elle est neutre, sa solution est précipitée par le sous-acétate de plomb, mais non par l'acétate, qui au contraire empêche la précipitation par l'acétate basique. Chauffée sur la lame de platine, elle brunit, puis brûle en répandant une odeur particulière et en laissant un charbon difficile à brûler.

Séchée à l'air, la carnine renferme $C^7H^8Az^4O^3$; elle perd son eau à 100-110°.

Chlorhydrate de carnine $C^7H^8Az^4O^3 + HCl$. Il cristallise en belles aiguilles brillantes; mais une fois privé de son eau mère, et recristallisé dans l'eau, il forme un sédiment qui se transforme seulement peu à peu en aiguilles. Le *chloroplatinate* $C^7H^8Az^4O^3HCl + PtCl^4$ se sépare peu à peu à l'état d'une poudre cristalline d'un jaune d'or.

Combinaison argentique. Le nitrate d'argent donne dans les solutions de carnine un précipité floconneux blanc, insoluble dans l'acide azotique et dans l'ammoniaque. Séché à 100°, ce produit a pour composition $2(C^7H^7AgAz^4O^3) + AgAzO^3$.

La carnine, chauffée avec de l'acide iodhydrique concentré, donne

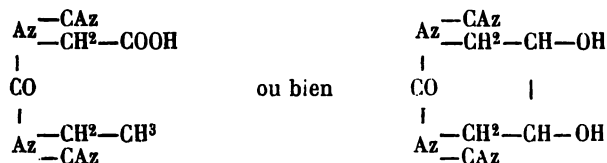
un dépôt d'iode, et les cristaux qui se forment par le refroidissement sont de l'iodhydrate de carnine, et non de l'iodhydrate de théobromine, qui aurait pu se former par réduction : en effet la théobromine renferme un atome d'oxygène de moins que la carnine.

L'eau de baryte concentrée et bouillante ne décompose pas la carnine.

Lorsqu'on ajoute de l'eau de brome à une solution bouillante de carnine, elle se décolore et il se produit un faible dégagement gazeux. Par la concentration au bain-marie, il se dépose des aiguilles brillantes et incolores qui constituent du *bromhydrate de sarcine* $C^5H^4Az^4O, HBr$. La sarcine contenue dans ce sel est identique avec celle de Strecker, avec cette différence qu'elle est précipitée par le sous-acétate de plomb, mais son précipité est soluble dans l'acétate neutre ; c'est peut-être cette solubilité qui explique cette divergence.

L'acide azotique, de concentration moyenne, donne de même de l'*azotate de sarcine* $C^5H^4Az^4O, HAzO^3$. En même temps il se forme un peu d'acide oxalique et une petite quantité d'un corps jaune.

La carnine diffère de la sarcine par les éléments de l'acide acétique $C^2H^4O^2$ en plus ; mais cet acide ou ses dérivés ne se forment pas en même temps que la sarcine par la décomposition de la carnine. Cette dernière se rapproche évidemment des combinaisons voisines de l'urée et de l'acide urique, telles que la théobromine, le caféine, la créatinine, et l'auteur représente sa formule par



L'auteur mentionne une réaction colorée de la sarcine qui permet de la caractériser facilement. Lorsqu'on la chauffe avec de l'eau de chlore et une trace d'acide azotique jusqu'à cessation de dégagement gazeux, puis qu'on évapore à sec, on obtient un résidu blanc qui, exposé dans une atmosphère d'ammoniaque, se colore en rouge. La carnine présente la même réaction, évidemment par suite de sa transformation en sarcine.

Les eaux de lavage du précipité plombique primitif de la carnine, en partant de l'extrait de viande, renferment de l'inosite, de l'acide lactique, un peu d'acide succinique et surtout une substance amorphe extractive, en partie soluble dans l'alcool. Quant aux eaux mères du

précipité plombique, on peut en séparer de la créatine et de la créatinine; elles renferment en outre des matières gélatineuses et dextriniformes, mais point de sarcine.

L'auteur termine en relatant des expériences, faites par M. Brücke, sur l'action physiologique de la carnine; leurs résultats varient beaucoup avec les dispositions spéciales de l'individu, et de nouvelles expériences sont nécessaires pour déterminer le rôle physiologique de la carnine, qui paraît, en général, diminuer les pulsations.

CHIMIE TECHNOLOGIQUE.

Sur le fer et l'acier brûlés, par MM. W.-M. WILLIAMS (1).

Les métallurgistes anglais donnent ce nom au fer devenu défectueux par le rechauffage. Ce fer est cassant, à texture cristalline au lieu de la texture fibreuse qui caractérise le fer de bonne qualité. Lorsqu'on recuit l'acier qui a été trempé au rouge-blanc, il reste cassant; néanmoins on peut lui rendre sa souplesse en le forgeant ou le laminant. L'acier brûlé présente dans sa cassure un grain cristallin grossier et des taches rondes qu'on nomme *œils de crapaud* (toads eyes).

L'auteur a observé les conditions dans lesquelles se produisent ces accidents, et il a trouvé que le fer brûlé renferme de l'oxyde de fer disséminé dans sa masse; quant à l'acier, il est devenu moins riche en carbone. Ces phénomènes, dans les deux cas, sont le résultat d'une oxydation due à l'absorption du gaz oxygène par le fer au rouge, absorption qui a été démontrée par les travaux de MM. Deville et Troost et de Graham. Dans l'acier, le fer est protégé de l'oxydation par le carbone qu'il renferme, et il se forme principalement de l'oxyde de carbone. Si l'acier est porté à la température la plus favorable à l'endosmose de l'oxygène, si on le refroidit brusquement, on conçoit que cet oxyde de carbone produise un effet moléculaire dont les résultats sont ces œils de crapaud. Cette opinion se trouve appuyée par ce fait qu'on peut améliorer l'acier brûlé par le martelage ou le laminage.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 357 (1871), n° 6.

Sur l'absorption du soufre par l'or et sur l'influence du soufre dans l'amalgamation, par M. W. SKEY (1).

Certains échantillons d'or natif s'amalgament très-difficilement; de là une perte dans l'exploitation. L'auteur fait voir qu'une légère couche de composé sulfuré se trouve à la surface de tels minerais, et qu'en plongeant un instant de l'or pur dans le gaz sulfhydrique ou dans les sulfures alcalins, on le rend incapable de s'unir au mercure.

Les échantillons naturels ou artificiels qui refusent de s'amalgamer reprennent cette propriété lorsqu'on les chauffe avec du cyanure de potassium ou des agents oxydants énergiques. Le cyanure de potassium, dans les deux cas, renferme du soufre décelable par le nitro-prussiate. M. Skey pense que le soufre se trouve à l'état de sulfure à la surface de l'or. Il propose de traiter les minerais sulfurés par le chlorure de chaux avant l'amalgamation, ou bien de se servir de l'amalgame de sodium de M. Crookes, dont l'action particulièrement avantageuse se trouve ainsi expliquée.

Sur la réduction de quelques métaux par les sulfures métalliques, par M. W. SKEY (2).

L'auteur, reprenant les expériences de M. Wilkinson sur la formation des pépites d'or, fait voir que la galène précipite l'or de son chlorure et que le dépôt continue à s'effectuer sur l'or lui-même. La plupart des sulfures métalliques, qu'on trouve si fréquemment dans la nature, agissent de même. Le métal se dissout, et le soufre s'oxyde, pendant que l'or se dépose par voie électrolytique. Les arséniures et sulfarséniures agissent de la même façon. Il n'y a pas besoin de faire intervenir l'influence de matières organiques. Le nitrate et l'acétate d'argent sont réduits par la galène et la chalcopryrite, mais non pas en présence de l'ammoniaque, même à chaud. L'argent réduit offre des arborescences tout à fait semblables à celles de l'argent natif. Les sels de mercure ne sont pas réduits à l'état métallique par les sulfures : il se forme seulement un sel mercurieux. Les sels de cuivre ne sont pas réduits. Les sels ferriques sont ramenés au minimum.

En solutions alcalines, l'oxyde d'or est réduit par la galène, etc., mais le sulfure d'or n'est pas décomposé.

(1) *Chemical News*, t. XIII, p. 277.

(2) *Chemical News*, t. XIII, p. 232.

Sur la constitution de l'outremer, par M. W. STEIN (1).

L'auteur démontre : 1° que l'outremer bleu renferme de l'acide sulfureux et point d'acide hyposulfureux, et que ni l'un ni l'autre ne sont essentiels à sa constitution ; 2° qu'il contient du sulfure d'aluminium et point de sulfure de sodium.

En effet, chauffé avec du sulfate de cuivre neutre, l'outremer fournit exclusivement du sulfure de cuivre ; s'il renfermait de l'acide hyposulfureux, il se formerait en outre de l'acide sulfureux dans cette réaction.

L'outremer, traité par le sulfate de cuivre, devrait, s'il renfermait des polysulfures, fournir du soufre libre à côté du sulfure de cuivre ; mais l'expérience fait voir qu'il n'en est rien.

Il n'existe pas de monosulfure de sodium dans l'outremer, car on sait que ce corps colore en jaune ou jaune-rouge les silicates avec lesquels on le fond ; comme l'outremer n'a en aucune manière cette coloration, on doit admettre qu'il ne renferme pas ce composé. On est donc réduit à admettre qu'il contient du sulfure d'aluminium.

L'outremer peut se former par l'action du silicate d'alumine anhydre sur le sulfure de sodium anhydre à l'abri de l'air ; comme il renferme en même temps du silicate d'alumine et du silicate de soude, il a dû se séparer une quantité correspondante de sodium du soufre pour se combiner à l'oxygène, qu'il n'a pu enlever à l'un des composants du silicate d'alumine que par une double décomposition. Ce n'est pas la silice, car on sait qu'on peut faire de l'outremer sans son intervention ; ce doit donc être l'alumine, qui du reste, fondue avec du sulfure de sodium, donne naissance à du sulfure d'aluminium.

Un autre argument en faveur de l'existence du sulfure d'aluminium dans l'outremer est la formation du chlorure d'aluminium, lorsqu'on fait agir le chlore à une haute température sur l'outremer.

L'auteur a fait des expériences en vue de bien déterminer quelle est la couleur du sulfure d'aluminium ; Berzelius dit qu'il est une masse noire ; Vincent (2) l'a obtenu sous la forme d'une poudre noire. Suivant M. Frémy (3) le sulfure d'aluminium présente l'aspect d'une masse vitreuse fondue.

Voici les expériences de l'auteur sur ce sujet : en brûlant de l'aluminium en feuilles dans de la vapeur de soufre, on a obtenu une seule

(1) *Journal für praktische Chemie*, nouv. sér., t. III, p. 38 (1871).

(2) *Institut*, p. 31 (1858).

(3) *Annales de Chimie et de Physique*, [3] t. XXXVIII, p. 312.

fois le sulfure avec les propriétés décrites par Berzelius; en faisant passer de la vapeur de soufre sur de l'aluminium contenu dans une nacelle en porcelaine placée dans un tube en porcelaine fortement chauffé, on a obtenu du sulfure fondu jaunâtre, d'une texture cristalline, feuilletée en certains endroits. Chauffé dans une atmosphère d'azote, ce sulfure a perdu du soufre en devenant gris-blanc et en prenant la composition Al^2S^3 .

Par la fusion d'un mélange d'alumine, de carbonate de soude et de soufre on a obtenu le sulfure sous la forme de poudre noire. Par l'action du sulfure de carbone sur l'alumine on a préparé à une haute température le sulfure fondu, une fois incolore avec un enduit noir terne, une autre fois jaunâtre avec une enveloppe mince de l'apparence du graphite. A une température moins élevée, il s'est toujours produit une poudre noire amorphe.

Ces faits prouvent qu'il existe deux modifications du sulfure d'aluminium. L'outremer n'est pas une véritable combinaison chimique, et sa composition n'est pas constante; la coloration bleue est indépendante de la composition chimique, elle est due *au rôle optique* des parties qui entrent dans le mélange. Au point de vue pratique, la composition chimique est très-importante en ce sens qu'elle rend possible la formation d'une couleur aussi belle que solide.

Lorsque les conditions optiques existent, la couleur bleue prend naissance avec les matériaux les plus divers. C'est ainsi que du noir de fumée très-fin, mélangé en proportion convenable avec du lait, donne du bleu. D'autres exemples sont cités encore par l'auteur, et ont tous cela de commun qu'une masse blanchâtre trouble, mélangée *optiquement* avec un corps noir, fournit du bleu. L'outremer, suivant l'auteur, est une masse blanche avec laquelle est mélangé du sulfure d'aluminium noir à l'état de division moléculaire.

On se fait une idée de l'extrême division du sulfure d'aluminium en se reportant à la formation de celui-ci; en effet, chacune de ses molécules prend naissance au milieu d'une molécule d'alumine et est entourée de trois molécules de soude, qui se produisent en même temps et se combinent avec la silice en un sel basique, se concrètent et enveloppent tout le groupe.

L'auteur termine son mémoire par les observations suivantes sur l'outremer blanc et vert.

MM. Ritter et Stolz, dit-il, ont fait voir que l'outremer vert renferme moins de soude que le bleu, et celle-ci moins que le blanc, et que l'outremer bleu contient moins de soufre que le vert.

Il semble donc que l'outremer blanc contient une certaine quantité de monosulfure de sodium qui, lorsque l'outremer devient vert, se transforme en bisulfure de sodium. L'outremer bleu ne renferme pas de bisulfure de sodium.

Le sulfure de sodium, qui est rouge de sang, possède donc une couleur complémentaire du bleu et peut donc l'éteindre.

L'outremer vert se forme aux dépens du blanc par suite de la transformation du monosulfure de sodium en bisulfure; l'union optique du blanc et du jaune produit la coloration verte.

Sur la détermination quantitative du tannin dans l'écorce de chêne,
par **M. NEUBAUER** (1).

Le procédé auquel l'auteur donne la préférence est celui de Lœwenthal, légèrement modifié, et qui consiste à décomposer le tannin par le permanganate de potasse en présence de l'indigo, dont la décoloration indique la fin de l'opération. On a souvent fait l'objection à ce procédé, que les matières qui accompagnent le tannin dans l'écorce de chêne sont attaquées par le permanganate. L'auteur propose de titrer d'abord toutes les matières oxydables, puis d'opérer un second titrage après avoir enlevé le tannin à la décoction par le charbon animal. Les liqueurs nécessaires à ce titrage sont préparées comme il suit :

Solution d'indigo. — On dissout 30 gram. de carmin d'indigo en pâte dans de l'eau froide, on étend à 1 litre, on filtre, on chauffe à 70° pendant une heure et on conserve la solution dans des flacons de 240 cent. cubes bien bouchés. Lorsqu'on étend 20 cent. cubes de cette solution de 750 cent. cubes d'eau et de 10 cent. cubes d'acide sulfurique, la couleur bleue doit devenir jaune-vert, puis jaune pur par l'addition du permanganate; s'il se produit des nuances rougeâtres, la solution doit être rejetée.

Solution de tannin. — On dissout 2 gram. de tannin pur, séché à 100°, dans un litre d'eau; le mieux est de conserver cette solution dans des petits flacons de 15 cent. cubes après l'avoir maintenue pendant longtemps à 70°; de cette manière elle ne s'altère pas par la moisissure.

Permanganate. — On prépare une solution correspondant à 0^{re},002 de tannin par 1 cent. cube (on dissout 10 gram. de sel cristallisé dans 6 litres d'eau). On peut titrer ce permanganate par de l'acide oxalique à l'aide d'une solution de 6^{re},3 de cet acide dans 1 litre d'eau. D'après les déterminations de l'auteur, 15 mol. de cet acide exercent sur le

(1) *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. x, p. 1 (1871).

permanganate la même action que 2 mol. de tannin (63 gram. ac. oxalique correspondant ainsi à 41^{gr},2 de tannin).

Ces solutions étant préparées, on observe la quantité de permanganate qu'exigent 20 cent. cubes de la solution d'indigo (étendue de 750 cent. cubes d'eau et de 10 gram. d'acide sulfurique étendu) pour être décolorés, puis on fait le même essai en ajoutant à l'indigo 10 cent. cubes de la solution de tannin.

Pour faire l'essai d'une écorce de chêne, on pèse 20 gr. d'écorce, bien pulvérisée et séchée à 100°, qu'on traite par 1 litre d'eau; on prend 10 cent. cubes de cet extrait qu'on étend de 750 cent. cubes et auxquels on ajoute ensuite 70 cent. cubes d'indigo, et l'on titre cette liqueur.

Parmi les substances qui accompagnent le tannin dans l'écorce, il en est qui n'agissent pas en solution étendue sur le permanganate, tels sont le sucre, l'acide acétique, l'acide citrique, l'acide malique, la gomme, l'urée, etc. Il n'en est pas de même pour l'acide pectique qui est oxydé par le permanganate, comme l'a constaté l'auteur sur de l'acide pur. Mais il est facile d'en tenir compte, car il n'est pas précipité de la liqueur par le noir animal, tandis que le tannin l'est complètement; en titrant donc une seconde fois après cette opération, et défalquant du volume de permanganate ajouté la première fois celui qu'il a fallu ajouter dans le second titrage, on a celui qui correspond au tannin.

Cette méthode donne de bons résultats, mais elle ne s'applique qu'au tannin de l'écorce de chêne, et non aux tannins qui renferment en même temps de l'acide gallique, comme par exemple le sumac. D'après l'auteur, le procédé de Loew qui consiste à débarrasser le tannin de l'acide pectique, en reprenant par l'alcool le résidu de l'évaporation de la solution aqueuse, donne des résultats fautifs, l'alcool ne redissolvant pas tout le tannin.

La méthode d'essai du tannin, recommandée par Wagner, est défectueuse; elle repose sur la précipitation de la solution de tannin, aiguisée d'acide sulfurique, par le sulfate de cinchonine; or le tannate de cinchonine est soluble dans l'acide sulfurique faible et même dans l'acide acétique.

Action de la lumière sur le caoutchouc,
par **M. WHARTON SIMPSON** (1).

Swan a montré que le caoutchouc éprouve sous l'influence de la lumière une modification spéciale. Une feuille mince de caoutchouc,

(1) *Dingler's Polytechn. Journal*, t. cxcix, p. 511.

portée sur une pierre lithographique et exposée à la lumière, communie à la pierre la propriété de retenir l'encre grasse aux points insolés. On peut tirer parti de ce fait pour un nouveau procédé lithographique. A cet effet, on imbibe une feuille de papier avec une solution de caoutchouc dans la benzine; cette feuille est insolée au-dessous d'une épreuve négative, puis portée sur une pierre.

D'après Swan, le caoutchouc ordinaire perd par l'insolation sa solubilité dans la benzine et l'essence de térébenthine, mais devient soluble dans l'alcool.

Perfectionnements apportés à l'emploi de l'indigo

dans l'impression et la teinture,

par MM. Paul SCHUTZENBERGER

et Félix de LALANDE (1).

Les points principaux du brevet consistent dans l'application de l'indigo sous forme de couleur vapeur et dans l'emploi des hydrosulfites alcalins pour la réduction de ce corps.

Les couleurs vapeur s'obtiennent en imprimant un mélange épais d'indigo blanc ou d'indigotate métallique et d'un sel à réaction alcaline dont la base est capable de dissoudre l'indigo blanc, notamment des carbonates ou bicarbonates de potasse ou de soude. Le tissu séché est soumis à l'action de la vapeur, qui détermine la dissolution de l'indigo blanc, et partant, sa fixation par teinture locale. Un lavage ou, au besoin, un passage en bain de bichromate suffisent pour terminer l'opération.

La fixation de l'indigo comme couleur vapeur peut permettre son application concurremment avec d'autres couleurs et donner lieu ainsi à des genres nouveaux.

Les hydrosulfites (2) jouissent de la propriété de réduire avec énergie, même à froid, l'indigo en présence des alcalis ou des terres alcalines. La cuve que l'on forme ainsi peut être obtenue en quelques minutes et très-concentrée. On peut l'utiliser pour la teinture, s'en servir pour maintenir les cuves au même degré de concentration, et pour préparer l'indigo réduit.

(1) Brevet du 23 octobre 1871.

(2) *Bulletin de la Société chimique*, nouv. série, t. XII, p. 121.

Mordant alumineux exempt de fer, par M. H.-C. HAHN (1).

Les mordants à base d'alumine, pour rouge de garance en impression, doivent être exempts de fer; car les mordants ferrugineux donnent des violets.

Les sels d'alumine préparés en partant de l'alun contiennent toujours du fer.

M. Hahn se sert de la cryolithe (fluorure d'aluminium et de sodium) pour obtenir son mordant alumineux exempt de fer.

On broie finement à l'eau 100 parties de cryolithe, qu'on mélange avec environ 88 parties de chaux calcinée, éteinte préalablement et dont on fait un lait assez étendu. On met le tout dans une cuve en bois exempte d'attaches de fer, et on fait bouillir à la vapeur. La masse forme, quand la décomposition est complète, environ 1000 parties.

Le fluorure de calcium se dépose, la liqueur claire est décantée. On lave le fluorure de calcium; les premières eaux de lavage sont ajoutées à la liqueur décantée jusqu'à ce qu'elle marque 10° Baumé.

Les secondes eaux servent à broyer la cryolithe.

La solution d'aluminate de soude est neutralisée par l'acide pyroli-gueux. Après éclaircissage de la liqueur, on décante et on évapore. On a ainsi l'acétate d'alumine pur.

Teinture de coton en bleu opale (2).

Les fils ou les tissus sont rincés au préalable dans une solution étendue de carbonate de soude (cristaux) afin de saturer l'acide du blanchiment, puis passés ensuite dans un bain de savon chaud et très-concentré, dans lequel on a émulsionné de l'huile dans les proportions de :

Eau 100 litres,

Savon 8 kil.,

Huile 2 kil.

On les tord, les sèche et les plonge dans une dissolution d'acétate d'alumine, ou mordant rouge des indienneurs, à une concentration de 4 à 5°; on tord et sèche de nouveau, puis on rince à l'eau chaude.

On teint alors dans la dissolution de bleu opale dans l'eau, que l'on acidule avec l'acide acétique; la température ne doit pas dépasser 40 ou 50°.

On rince et on sèche.

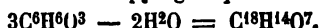
Le bain de savon peut être remplacé par les bains blancs employés dans la teinture en rouge turc.

(1) *Moniteur de la Teinture*. Août 1871, p. 230.

(2) *Moniteur de la Teinture* (1871), p. 217.

**Sur une nouvelle classe de matières colorantes,
par M. Ad. BAEYER (1).**

GALLÉINE et GALLINE. Lorsqu'on chauffe de l'acide pyrogallique avec de l'acide ou de l'anhydride phtalique, la masse fondue se colore en rouge et devient à peu près opaque. L'eau la dissout à chaud avec une couleur rouge foncé, et laisse déposer par le refroidissement des cristaux grenus d'une nouvelle matière colorante que l'auteur nomme *galléine*. On chauffe 1 partie d'anhydride phtalique et 2 parties d'acide pyrogallique pendant quelques heures à 200°, jusqu'à ce que le mélange s'épaississe; on dissout dans l'alcool bouillant et l'on ajoute de l'eau à la solution filtrée: la galléine se précipite et on la fait recristalliser dans l'alcool bouillant faible, d'où elle se dépose en cristaux verts ou à l'état d'une poudre rouge. Elle renferme $C^{18}H^{14}O^7$, et résulte d'une déshydratation de l'acide pyrogallique:



Elle est brune par réflexion et bleue par transmission. Elle n'est que très-peu soluble dans l'éther, qu'elle ne colore pas. La potasse la dissout avec une coloration bleue, l'ammoniaque avec une coloration violette; la coloration bleue de la solution potassique s'altère rapidement. Elle colore les tissus mordancés à la manière du bois rouge, et présente du reste une grande analogie avec l'hématéine; et M. Reimi a montré que cette dernière fournit de l'acide pyrogallique par sa fusion avec la potasse. De même que l'hématéine fournit de l'hématoxyline par réduction, et se régénère de nouveau par oxydation, la galléine en solution acide donne, par les agents réducteurs, de beaux cristaux d'un corps incolore, la *galline*, qui, arrosée d'ammoniaque, régénère la galléine. Peut-être la formule de l'hématéine $C^{16}H^{12}O^6$ doit-elle se représenter par les rapports $C^{24}H^{18}O^9$ qui représentent, comme la galléine, de l'acide pyrogallique, moins de l'eau:



La *brésiline* paraît avoir une constitution analogue:



Toutefois la réaction qui produit la galléine a besoin d'être approfondie; tandis qu'elle se forme sous l'influence des acides phtalique, trimésique, pyromellitique et prehnique et de l'essence d'amandes amères, les acides téréphtalique, benzoïque, oxalique et succinique ne la produisent pas, non plus que les agents déshydratants ordinaires.

Lorsqu'on fait bouillir la galléine avec de l'acide sulfurique étendu

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 457 555 (1871), nos 8 et 10.

et du zinc, sa couleur devient d'un jaune-rouge clair; la liqueur filtrée est limpide et laisse déposer, par le refroidissement, des gouttelettes oléagineuses, qui cristallisent peu à peu. Ces cristaux se dissolvent aisément dans l'éther sec, mais bientôt il se sépare des cristaux volumineux, blancs et brillants, ne se redissolvant que difficilement dans l'éther et devenant opaques à l'air, en se transformant en une poudre rougeâtre. Il vaut mieux remplacer l'éther par une solution chaude d'acide pyrogallique qui, par le refroidissement, laisse déposer des rhomboédres ou des prismes brillants. Cette nouvelle substance, qui est la *galline*, renferme $C^{18}H^{10}O^6$. Elle est soluble dans l'eau bouillante et dans l'alcool, peu soluble dans l'eau froide. La galline colore les tissus mordancés comme la galléine.

CÉRULÉINE et CÉAULINE. Si l'on chauffe à 200° la galléine avec 20 p. d'acide sulfurique concentré, la solution brune prend une teinte verdâtre. La réaction est terminée lorsque la solution donne avec l'eau des flocons bruns et une solution incolore. On recueille ce précipité et on le lave à l'eau bouillante, puis on le dessèche au bain-marie. On obtient ainsi une masse noir bleuâtre, qui est la *céruléine*. Celle-ci, séchée à 180° , renferme $C^{18}H^{10}O^6$. Chauffée, elle se charbonne en donnant un léger sublimé blanc; avec la poudre de zinc, elle donne un hydrocarbure analogue au chrysène. L'acide sulfurique chaud la dissout avec une couleur olive, et l'abandonne par le refroidissement, en mamelons durs. Elle est très-peu soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, un peu plus dans l'acide acétique. L'aniline bouillante la dissout avec une coloration bleu-indigo; cette solution, additionnée d'acide acétique, colore la laine en indigo. La potasse donne une solution verte inaltérable à l'air, et les terres fournissent des laques vertes. Elle teint en vert les tissus mordancés à l'alumine, et cette teinture supporte très-bien le savon.

La céruléine se transforme par réduction en *céruline* soluble dans l'éther. Cette solution étherée présente une fluorescence verte. Cette fluorescence s'observe aussi avec le produit brut de la réduction de la galléine. Le meilleur réducteur pour la céruléine est l'ammoniaque et la poudre de zinc: la solution verte se colore en orange, mais sa surface se réoxyde rapidement à l'air en redevenant verte. La céruléine présente une grande ressemblance avec le lo-kao ou vert de Chine, qui produit des réactions analogues.

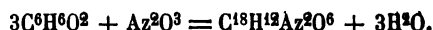
FLUORESCÉINE et FLUORESCINE. L'anhydride phtalique agit sur la résorcine à peu près comme sur l'acide pyrogallique. Le produit dissous dans l'alcool donne avec l'eau un précipité floconneux jaune. Ce corps

donne, avec l'ammoniaque, une solution rouge douée d'une fluorescence verte très-belle. La *fluorescéine* colore la laine et la soie en jaune, sans mordant. L'ammoniaque et la poudre de zinc la transforment en *fluorescine* qui peut de nouveau être ramenée à l'état de *fluorescéine* par l'acide chromique.

Sur les combinaisons azotiques de la résorcine,
par M. P. WESELSKY (1).

Quelques-uns des produits décrits dans ce mémoire constituent de véritables matières colorantes, dont l'industrie, suivant l'auteur, pourra un jour tirer parti. Le point de départ de cette série de combinaisons est la *diazorésorcine*, qui se produit par l'action de l'acide azoteux sur la résorcine en solution étherée et qui, par l'action de l'acide nitrique, fournit la *tétrazorésorcine*.

DIAZORÉSORCINE $C^{18}H^{12}Az^2O^6$. Cristaux grenus bruns, à éclat métallique, peu solubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et dans l'acide azotique. Les alcalis la dissolvent avec une magnifique coloration bleu-violet. Sa formation a lieu d'après l'équation :



Diazorésorufine $C^{36}H^{18}Az^4O^9$. Poudre brun-rouge cristallisant dans l'acide chlorhydrique concentré en petits grains foncés et brillants. A peu près insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, se corps se dissout dans l'acide sulfurique concentré, avec une couleur cramoisie; l'eau le reprécipite de cette solution. Les alcalis le dissolvent avec la même couleur, et les solutions étendues présentent une fluorescence rouge cinabre. Ce corps se forme par l'action des acides sulfurique ou chlorhydrique concentrés sur la diazorésorcine,



Chlorhydrate d'hydro-diazorésorufine $C^{36}H^{18}Az^4O^9H^{12} + 3HCl$. La diazorésorcine ou la diazorésorufine, chauffées avec de l'étain et de l'acide chlorhydrique, donnent une solution verdâtre qui laisse déposer des lamelles brillantes ou des aiguilles d'un vert clair, solubles dans l'eau bouillante, l'alcool et l'éther. Exposés à l'air, ces cristaux prennent un aspect cuivré. Chauffés dans un courant d'air, ils perdent de l'acide chlorhydrique et s'oxydent en donnant de la diazo-résorufine. Le chlorure ferrique, les hypochlorites, etc., produisent cette oxydation immédiatement.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 613, n° 11.

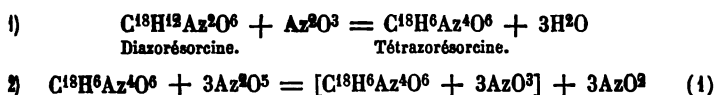
Ce chlorhydrate s'unit à la diazorésorufine en donnant une solution d'un bleu foncé d'où la combinaison se dépose en aiguilles brillantes vert bouteille.

Chlorhydrate de déhydro-diazo-résorcine



Il se forme, en même temps qu'un dérivé acétylique résineux, par l'action à 100° du chlorure d'acétyle sur la diazorésorcine. Ce sont des lamelles ressemblant à l'or mussif, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool avec une couleur jaune paille et dans les alcalis avec une belle couleur violette. L'acide azotique transforme à froid ce corps en flocons rouge brique, et à chaud en lamelles pourpres solubles dans l'alcool avec une fluorescence rouge brique. Ces corps sont de belles matières colorantes et le premier présente cette particularité, que la fluorescence de sa solution ammoniacale persiste sur la soie.

TÉTRAZORÉSORCINE. Le *nitrate* $\text{C}^{18}\text{H}^6\text{Az}^4\text{O}^6 + 3\text{AzO}^3$ se forme d'après les équations :



Ce sel forme des aiguilles brillantes, d'un rouge grenat, à éclat métallique, solubles dans l'eau, l'éther et surtout l'alcool. Les solutions sont d'un bleu indigo.

Nitrate de tétrazorésorufine $\text{C}^{26}\text{H}^6\text{Az}^8\text{O}^9 + 3\text{AzO}^3$. Ce sel dérive de la diazorésorufine comme le précédent de la diazorésorcine. Il renferme de l'eau de cristallisation et ressemble, ainsi que ses solutions, au permanganate de potasse. Déshydraté, il est rouge brique et sans éclat. L'eau bouillante et les alcalis le décomposent en donnant une solution brune d'où les acides précipitent des flocons ulmiques.

Nitrate de dihydro-tétrazorésorufine $\text{C}^{18}\text{H}^6\text{Az}^4\text{O}^6.\text{H}^2 + 3\text{AzO}^3$. C'est le premier produit de l'action de l'hydrogène naissant sur le sel précédent qui se dédouble en fixant $3\text{H}^2\text{O} + \text{H}^4$. La solution alcoolique rouge cerise l'abandonne en aiguilles. L'oxydation le ramène à l'état de nitrate de tétrazorésorufine.

Chlorhydrate d'hydramido-tétrazorésorufine $\text{C}^{26}\text{H}^{42}\text{Az}^{14}\text{Cl}^9\text{O}^9$. Produit final de l'action de l'étain et de l'acide chlorhydrique sur les combi-

(1) Les formules de ce nitrate et des suivants sont incompréhensibles. L'auteur n'en donne du reste pas d'analyses et n'en décrit pas la préparation. E. W.

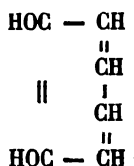
naisons tétrazoïques précédentes. Longues aiguilles incolores, rougissant à l'air, solubles dans les alcalis avec une belle coloration bleue. Sa solution ammoniacale brunit par l'action d'un courant d'air et laisse déposer des cristaux verts.

Hydro-imido-tétrazorésorufine $C^{36}H^{28}Az^{14}O^9 = C^{36}H^{28}Az^8O^9 + 6AzH$. Elle constitue les cristaux verts ci-dessus et se forme d'après l'équation



Elle renferme en outre une molécule d'eau de cristallisation. Elle est insoluble dans l'eau, soluble dans les acides avec une coloration d'un rouge vineux.

Les formules de structure qu'indique l'auteur pour la diazorésorcine et le nitrate de tétrazorésorcine sont dérivées de celles de la résorcine



plusieurs molécules de celle-ci étant soudées par de l'azote, avec élimination d'hydrogène.

Ces combinaisons, dérivées de la résorcine $C^6H^6O^2$, présentent une grande analogie avec celles que M. Baeyer a dérivées de l'acide pyrogallique $C^6H^6O^3$.

NITRORÉSORCINE. Cette combinaison, qu'on ne peut guère obtenir par nitration directe, est un des produits contenus dans les eaux mères brunes obtenues en distillant la solution étherée d'où s'est déposée la diazorésorcine. Elle cristallise en mamelons jaune paille formés d'aiguilles d'une grande ténuité. Elle forme trois catégories de sels (jaune citron, jaune d'or et rouge orange). Elle fournit un chlorhydrate d'amidorésorcine bien cristallisé.

Sur l'alizarine artificielle, par M. W.-H. PERKIN (1).

L'auteur établit l'identité entre l'alizarine naturelle et l'alizarine artificielle, identité qu'on avait mise en doute.

Les deux alizarines cristallisent en aiguilles généralement recourbées.

(1) *Journal of the Chemical Society* [2], t. vni, p. 133. — *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. clviii, p. 315. Juin 1871.

Elles donnent avec les alcalis des solutions violettes dont le ton est le même.

Elles produisent sur les étoffes les mêmes nuances, supportant l'une et l'autre le savonnage. L'acétate de cuivre donne avec leur solution alcoolique des solutions pourpres identiques.

Leurs solutions alcalines présentent au spectroscope les mêmes bandes d'absorption.

On n'admet pas que l'alizarine artificielle soit apte à remplacer la garance, les nuances produites par celle-ci n'étant pas dues à l'alizarine pure, mais résultant aussi de la présence d'autres matières colorantes. Or la seule substance de ce genre qui n'altère pas la beauté des couleurs produites est la purpurine. Ce corps diffère sous beaucoup de rapports de l'alizarine; il se dissout avec une coloration rouge clair dans les alcalis et se dissout dans l'alun; sa solution alunique présente deux bandes d'absorption dans le vert et cette réaction est tellement sensible, d'après M. Stokes, qu'on peut facilement reconnaître s'il existe de la purpurine sur les étoffes imprimées en garance. L'auteur a fait quelques recherches dans ce sens et n'a jamais trouvé que de l'alizarine sur les étoffes ayant subi toute la série de traitements de l'impression en garance. On peut s'en assurer facilement en enlevant le mordant par un acide et dissolvant la matière colorante dans la potasse. On obtiendra ainsi presque toujours une solution violette. On peut poser en principe que plus une couleur est pure et brillante, plus l'alizarine combinée au mordant est pure.

Il existe une autre substance, l'acide sulfanthraquinonique, dont le spectre d'absorption peut très-bien être confondu avec celui de l'alizarine; il s'en distingue cependant par une bande voisine de E que présente sa solution dans la potasse aqueuse. Cet acide se distingue, du reste, de l'alizarine par sa solubilité dans l'eau et son insolubilité dans l'éther.

L'auteur représente les spectres d'absorption de l'alizarine et de l'acide sulfanthraquinonique en solution alcaline alcoolique, celui de cet acide en solution potassique aqueuse et celui de la purpurine dissoute dans le sulfate d'alumine.

Revue des brevets anglais.

2580. J. E. BINGHAM (Sheffield). — Étamage galvanoplastique.
— 28 septembre 1870.

Le bain employé pour étamer se prépare de la manière suivante : On dissout dans l'acide chlorhydrique l'étain du commerce, on préci-

pite par la potasse, on lave le précipité pour enlever l'acide; on dissout ce précipité dans une solution de potasse caustique et de cyanure de potassium. On ajoute après dissolution de l'hydrate de chaux. Dans ce bain on suspend, comme de coutume, les pièces à étamer au pôle négatif et des lames d'étain au pôle positif d'une pile.

Presque tous les métaux employés dans l'industrie peuvent être étamés à l'aide de ce bain.

2641. DEACON. — Préparation de l'acide sulfurique.

— 5 octobre 1870.

Par ce procédé on obtient à la fois les acides sulfurique et chlorhydrique.

Pour atteindre ce but, on fait passer un mélange d'oxygène (ou d'air), de vapeur d'eau, de l'acide sulfureux et chlorhydrique mélangés sur des briques imprégnées de sulfate de cuivre et chauffées convenablement.

2653. KIRKMAN. — Traitement des eaux d'égout. — 6 octobre 1870.

On filtre les eaux sur une série de cuves superposées, percées de trous dont les orifices diminuent de la première à la dernière cuve. On sépare ainsi le sable et les débris. L'eau bourbeuse ainsi obtenue est dirigée dans des réservoirs appropriés, où elle est soumise à l'action de l'acide carbonique pour la désinfecter. On filtre alors le liquide sur des lits de briques ou d'une matière poreuse analogue. Les sels ammoniacaux ou autres sels fertilisants se déposent sur ces matières poreuses.

L'eau, déjà ainsi purifiée, est dirigée dans des récipients spéciaux, contenant de grandes lames de zinc et de cuivre; là il se produit un courant électrique, qui détruit les dernières traces de matières organiques. L'eau ainsi purifiée peut être employée aux usages domestiques. On peut employer comme engrais les matières poreuses qui ont servi de filtre.

2745. TOEPLER. — Lavage de la laine. — 18 octobre 1870.

Dans cette méthode on traite à froid la laine par l'alcool amylique. La laine est ainsi dégraissée sans qu'on ait besoin de chauffer.

2783. N. J. HOYLE. — Métal pour coussinet. — 22 octobre 1870.

Cet alliage se compose de 24 parties en poids d'étain, 32 de plomb et 6 d'antimoine. Il peut supporter, plus que tout autre alliage, le frottement sans s'échauffer.

2790. CHAPMAN. — Enduit à base de caoutchouc pour métal.
— 22 octobre 1870.

On dissout dans l'essence de térébenthine, la benzine ou l'huile de caoutchouc, de la gutta-percha ou du caoutchouc. On ajoute 500 grammes de soufre par kilog. de caoutchouc et un peu de feldspath, de gypse ou de pierre ponce, et l'on colore le mélange avec une matière minérale quelconque. On étend cette composition sur le métal à recouvrir et on chauffe vers 120°. On obtient ainsi un enduit brillant facile à polir.

2782. BUCHANAN. — Préparation du sel marin. — 21 octobre 1870.

Le procédé repose surtout sur des moyens mécaniques ; cependant, avant la concentration des eaux salines, on les soumet à une purification chimique : le chlorure de magnésium est précipité par le carbonate de soude, le chlorure de calcium par le carbonate ou le sulfate de soude ; on se débarrasse des acides silicique, phosphorique et des matières organiques par l'hydrate de chaux.

Toutefois, si les eaux étaient très-riches en chlorures terreux ou en sulfates de soude et de magnésie, il serait économique de séparer par concentrations successives.

3093. LARKIN et WHITE. — Préparation du chlore.
— 25 novembre 1870.

On obtient le chlore par l'action de l'oxygène à haute température sur certains chlorures métalliques. L'application de ce procédé peut varier dans le mode d'opération. Un procédé indiqué consiste à faire passer le chlorure fondu dans des tubes où circule l'oxygène.

3134. C. W. SIEMENS. — Préparation du fer et de l'acier.
— 30 novembre 1870.

Le but de ce procédé est d'obtenir le fer en masse compacte, au lieu de l'avoir sous forme spongieuse ou pulvérulente. On met dans un four fermé, chauffé par l'extérieur, le minerai avec du combustible.

Le combustible est mis dans une partie spéciale du four. Ce combustible donne de l'oxyde de carbone qui, en passant sur le minerai chauffé, donne avec l'oxygène contenu dans le minerai de l'acide carbonique. Cet acide carbonique est ramené au point du four où est le combustible ; là il se retransforme en oxyde de carbone, repasse sur le minerai et ainsi de suite jusqu'à ce que tout le minerai soit réduit. Par ce procédé on réduit complètement le minerai et beaucoup plus vite que par les méthodes ordinaires, parce que l'oxyde de carbone n'est pas mélangé d'azote.

3188. ACKNBY. — Préparation du fer et de l'acier.
— 30 novembre 1870.

Comme dans le brevet précédent, l'auteur cherche à ne pas avoir du fer spongieux ou pulvérulent, parce qu'à cet état il absorbe à chaud de grandes quantités d'oxygène, et forme des oxydes qu'il faut réduire de nouveau. Pour éviter cela, l'inventeur comprime le fer spongieux dans des espaces clos et le laisse refroidir avant de le porter au four à acier.

3190. KAGENBUSCH. — Séparation des métaux de leurs silicates.
— 5 décembre 1870.

Le minerai pulvérisé et mélangé avec des fondants est amené en fusion. Pour une partie de silicate on prend :

- 1/2 de chaux.
- 1/2 de soude calcinée.
- 1/8 de chlorhydrate d'ammoniaque.
- 1/16 de borax.
- 1/32 de charbon de bois.

Quand la masse est en fusion, on l'agite à l'aide d'une tige de laiton; il y a ainsi production d'électricité et action très-rapide sur la masse.

3194. JOHNSON. — Blanchiment de la laine et du coton.
— 5 décembre 1870.

On dissout dans 50 parties d'eau une partie de la composition suivante :

- 16 parties de savon.
- 1 partie de cyanure de potassium.
- 80 parties d'eau.

Ce bain serait d'un bon emploi pour blanchir la laine et le coton.

3208. P. SPENCE. — Préparation de bleu de Prusse et de cyanate de potasse. — 6 décembre 1870.

L'oxyde de fer qui a servi à la purification du gaz est agité avec 7 % de chaux éteinte dans de l'eau froide. Après dépôt, on décante la liqueur claire et l'on y ajoute du chlorure de fer; il se fait un précipité que l'auteur considère comme du bleu de Prusse impur. On lave ce précipité pour le purifier; si l'on veut obtenir du cyanate, on le traite par le carbonate de potasse; par un lait de chaux, puis par du chlorure de fer, si on veut du bleu de Prusse pur.

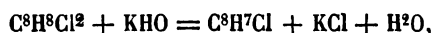
BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

Dérivés du chlorure de tolylène, par M. Edouard GRIMAU.

Le dérivé bichloré du méthyltoluène obtenu par l'action du chlore sur le méthyltoluène C^8H^{10} à 140° , fournissant un alcool diatomique et ses éthers (1), se comporte comme le chlorure d'un radical diatomique, le chlorure d'éthylène par exemple : de là le nom de chlorure de tolylène $C^8H^8Cl^2$ qui lui a été donné, quoique le tolylène C^8H^8 radical du glycol aromatique et de ses éthers n'ait pas encore été isolé.

J'ai essayé d'obtenir cet hydrocarbure en soumettant le chlorure de tolylène à l'action de la potasse alcoolique, supposant que sa décomposition aurait lieu dans le sens suivant :



ainsi que cela a lieu pour le chlorure d'éthylène, qui dans ces conditions fournit de l'éthylène chloré,



Mais la décomposition a lieu dans un autre sens ; le chlorure de tolylène se comporte autrement que le chlorure d'éthylène sous l'influence de la potasse alcoolique.

Lorsqu'à une solution très-concentrée de potasse dans l'alcool on ajoute une solution alcoolique de chlorure de tolylène pur et qu'on chauffe au bain-marie pendant une heure, dans une fiole en communication avec un réfrigérant ascendant, il y a promptement réaction, et le liquide s'épaissit par la formation de chlorure de potassium. On évapore le tout au bain-marie pour chasser l'alcool, on additionne le résidu d'eau pour dissoudre le chlorure de potassium et on agit avec de l'éther pour enlever les gouttelettes huileuses qui sont en suspension. L'éther étant évaporé laisse un résidu liquide qu'on purifie par distillation et qui passe entre 250 et 252° .

Le point d'ébullition, plus élevé que celui du chlorure de tolylène,

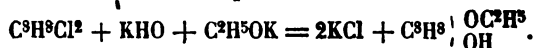
(1) *Bulletin de la Société chimique*, t. XIV, p. 133.

indique que cette substance ne peut être le tolylène chloré; en effet, elle ne renferme pas de chlore, et elle fournit à l'analyse les nombres suivants, qui conduisent à la formule $C^{10}H^{14}O^2$ de la monoéthylène du glycol tolylénique.

Matière : 0,3212. — Acide carbonique : 0,8508. — Eau : 0,2413.

	Trouvé	Calculé $C^{10}H^{14}O^2$
C =	72,24	72,28
H =	8,34	8,43

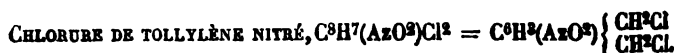
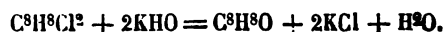
La réaction a lieu suivant l'équation :



La monoéthylène du glycol tolylénique est un liquide limpide, d'une odeur agréable, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther, bouillant entre 250 et 252°. Chauffée à 150° avec du chlorure de benzoyle, elle donne une substance qui, purifiée par des lavages à l'eau et au carbonate de soude, se présente sous la forme d'une huile blonde, épaisse, d'odeur fortement aromatique. Ce corps n'a pas été analysé, mais on a constaté qu'il constitue une combinaison benzoïque en le chauffant avec de la potasse alcoolique, qui a fourni du benzoate de potasse. La production par le chlorure de benzoyle de ce corps, qui est probablement la benzoéthylène du glycol, montre que le composé $C^{10}H^{14}O^2$ renferme un oxydyle OH.

En distillant le chlorure de tolylène avec de la potasse aqueuse en solution concentrée, on observe une réaction d'un autre ordre; il se produit une substance jaune, amorphe, insoluble dans tous les solvants, ne fondant que vers 300°, ayant l'aspect et les propriétés des corps que j'ai déjà signalés et qui se produisent par l'action de l'eau seule à 200° et en vase clos sur le chlorure de tolylène; ces corps ne renferment pas de chlore, et présentent la composition d'un anhydride condensé du glycol tolylénique $n C^8H^8O$ (1).

L'action de la potasse aqueuse sur le chlorure de tolylène est donc représentée par l'équation



Les dérivés du glycol tolylénique, renfermant le résidu C^6H^4 de la benzène, doivent donner des dérivés nitrés et bromés, comme les au-

(1) *Bulletin de la Société chimique*, t. xv, p. 139.

tres composés de la série aromatique. Je m'en suis assuré en préparant le chlorure de tolylène nitré, qu'on obtient en dissolvant le chlorure de tolylène dans cinq à six fois son poids d'acide azotique fumant, précipitant par l'eau et faisant cristalliser le produit solide dans l'alcool.

Séché à 100°, il a donné à l'analyse les chiffres suivants :

Matière : 0,63. — Acide carbonique : 1,0115. — Eau : 0,0188.

Trouvé.	Calculé $C^8H^7(AsO_2)Cl_3$.
C = 43,78	43,63
H = 3,38	3,18

Le chlorure de tolylène nitré cristallise en lames brillantes, fusibles à 45°. restant facilement en surfusion; son odeur est agréable. Il est très-soluble dans l'éther, qui l'abandonne par l'évaporation sous la forme de gouttelettes huileuses, et dans l'alcool. Pour l'obtenir cristallisé, il faut le dissoudre dans l'alcool à une température inférieure à son point de fusion et placer la solution alcoolique dans un mélange réfrigérant : elle se prend alors en une masse légère, composée de fines aiguilles. Par l'évaporation spontanée, les eaux mères alcooliques fournissent de nouveaux cristaux.

Ce travail a été fait au laboratoire de M. Wurtz.

Recherches spectroscopiques, par M. G. SALET (1).

IX. Dans le but de comparer le spectre du soufre dans la flamme de l'hydrogène avec celui du même métalloïde dans les tubes de Geissler, on a produit le premier à l'aide de la méthode décrite dans le présent recueil (t. xiii, p. 289; 1870), et on en a enregistré les bandes avec soin.

Les nombres lus sur l'échelle arbitraire du spectroscope ont été réduits en longueurs d'onde d'après une courbe construite à l'aide de l'observation de nombreuses raies solaires et métalliques et des déterminations de longueurs d'onde de M. Angström : les abscisses de la courbe représentaient les divisions de l'échelle, ou le spectre prismatique; les ordonnées, les valeurs de λ , ou le spectre normal. Voici les positions du milieu des bandes observées; une étoile signale une bande plus brillante que les autres, un *f* une bande faible, un *v* une bande vague; ces bandes sont ombrées vers le rouge.

(1) Voyez *Bulletin de la Société chimique*, t. xi, p. 303, et t. xiv, p. 182.

v 396	438,5	* 472	504
v 404	* 444,5	477	509
v 408,5	f 448	481	515
416	453,5	* 485	raies
419	* 457,5	489,5	faibles
* 427	462	495	jusqu'à
* 431	467	* 500	550

X. Le spectre électrique a été produit d'une façon particulière. On a enfermé le soufre dans un tube semblable à ceux de Plücker, mais sans électrodes métalliques; on l'y a fait bouillir pendant qu'on entretenait le vide à l'aide de la pompe à mercure, puis, une portion du soufre ayant distillé hors du tube, on a fermé celui-ci. Lorsqu'on veut faire passer l'étincelle dans un tel instrument, on entoure de clinquant les deux chambres terminales et l'on volatilise le soufre qui y est renfermé en chauffant les deux gaines métalliques, puis on fait communiquer chaque gaine avec les pôles d'une bobine d'induction en activité, ou d'une machine de Holtz donnant un flux intermittent d'électricité de moyenne tension. On voit alors la portion capillaire du tube s'illuminer vivement en bleu clair. Voici les bandes qui caractérisent le spectre de cette source lumineuse :

v 406	* 467	504,5	548
v 418	472	508,5	f 554
* 431,5	f 477	f 515	f 560
* 434,5	481	* 522	f 564
445	* 485	* 525,5	f 570
* 448	489,5	532	f 577
453,5	f 495	538	f 581
462	500	544	f 590

La comparaison de ces nombres avec les précédents, ou mieux celle des deux spectres eux-mêmes, montre que ceux-ci ne sont pas identiques, et diffèrent même considérablement sous le rapport de l'éclat relatif des raies correspondantes; mais la position des bandes paraît être réellement la même. On sait combien les circonstances où se produit un spectre influent sur l'éclat prépondérant de telle ou telle ligne. La même observation s'applique donc aussi aux bandes.

XI. On a retrouvé les bandes appartenant à la région du bleu, mais cette fois à l'état de bandes d'absorption, et se détachant faiblement en noir sur un fond lumineux, en observant une puissante lumière à spectre continu à travers de la vapeur de soufre chauffée au rouge faible. Ce fait, joint à la circonstance que l'on peut isoler le soufre de la flamme bleue, montre que c'est bien le soufre lui-même qui produit le spectre de bandes dont nous nous occupons ici.

XII. Le sélénium et le tellure offrent comme le soufre un spectre de bandes différant du spectre de lignes connu. Mais, à cause de l'im-

portance relativement minime de ces deux éléments, je ne pense pas utile de reproduire ici la description de ces spectres et du procédé à l'aide duquel ils ont été obtenus (1).

Qu'il me suffise de signaler ce fait : les bandes sont à peu près deux fois plus espacées dans le spectre du sélénium que dans celui du soufre, mais celles du tellure ne sont guère plus distantes que ces dernières.

XIII. L'hydrogène contenant des traces de phosphore ou de composés phosphorés donne une flamme dont MM. Christophe et Beilstein ont examiné le noyau vert clair au spectroscopie. On peut, en refroidissant cette flamme, communiquer un grand éclat à ce noyau de façon à rendre la réaction spectrale du phosphore, laquelle est déjà si nette, encore beaucoup plus sensible. Voici le dispositif qui m'a réussi le mieux et que je recommande spécialement pour la recherche du phosphore dans le cas d'empoisonnement. Le gaz brûle au bout d'un tube de platine étroit, lequel est placé dans l'axe d'un tube de verre de 7 à 8 millimètres de diamètre, où l'on peut diriger un courant d'air assez rapide à l'aide d'un soufflet ou d'une trompe. Le tube de verre s'arrête à quelques millimètres au-dessus du tube de métal. Lorsqu'on établit le courant d'air, la flamme d'hydrogène s'allonge et son noyau prend un vif éclat. On y reconnaît au spectroscopie plusieurs bandes, depuis l'orangé jusqu'au bleu, et dont les principales sont les suivantes :

599	δ	Bande orangée dégradée vers le violet.
559	β	— jaune verdâtre.
525	α	— verte dégradée vers le rouge.
511	γ	Bande verte.

XIV. Le phosphore se prête à une singulière expérience, qui permet d'observer avec assez de netteté son spectre à une très-basse température.

On introduit dans un petit flacon quelques bâtons de phosphore et on y fait passer un courant d'hydrogène pur, lequel s'échappe par un tube vertical de un millimètre de diamètre. On chauffe légèrement le flacon, et en réglant convenablement le courant gazeux, on voit paraître à l'extrémité du tube vertical un cône faiblement lumineux, d'un jaune verdâtre, présentant, comme les autres flammes, un noyau sombre et une enveloppe brillante, mais ne dégageant pas de chaleur sensible. Le spectre de cette flamme est continu, mais on y distingue très-nettement les bandes α et β qui se détachent en clair ; on aperçoit aussi la bande γ .

(1) *Comptes rendus*, t. LXIII, p. 742 (1871).

XV. Les composés volatils du silicium ont été étudiés dans l'appareil décrit au § XIII. Ils ont donné des spectres de bandes très-semblables; nous ne les décrivons pas ici (1). Introduit dans un tube de Geissler, le bromure de silicium donne un spectre continu et l'on n'aperçoit aucune raie, pourvu que la tension électrique soit très-faible. On peut obtenir cet effet avec la vapeur saturée du bromure à la température ordinaire. Il y a deux maxima lumineux, l'un dans le jaune, l'autre dans l'indigo. La facilité avec laquelle ce corps conduit l'électricité a permis à notre habile constructeur M. Alvergnyat de faire des tubes phosphorescents par frottement, qui présentent le plus grand éclat. Lorsque la tension électrique augmente, on voit apparaître les raies du brome et du silicium.

XVI. Les composés haloïdes de l'étain volatilés dans l'hydrogène communiquent à la flamme de celui-ci des apparences très-curieuses. Tous colorent la flamme proprement dite en bleu, et l'on peut attribuer cette coloration à l'oxyde d'étain; mais le noyau de cette flamme est composé de deux cylindres concentriques. Le cylindre intérieur et presque froid est bleu dans le cas du chlorure, vert dans celui du bromure, jaune enfin dans celui de l'iodure; il donne un spectre continu. Il est entouré d'une gaine un peu plus chaude, d'un rouge carmin, dont le spectre se réduit à une belle bande étroite en 610, accompagnée d'une bande diffuse en 618. Cette réaction spectroscopique est caractéristique de l'étain. Lorsqu'on refroidit une flamme contenant des traces de brome et qu'on y porte un peu d'étain, la portion refroidie s'illumine vivement en vert émeraude, si vivement même qu'on serait tenté d'attribuer la coloration au phosphore. Mais le spectroscope ne permet pas de confondre ces deux couleurs, puisque celle due au bromure d'étain donne un spectre continu.

**Sur la constitution de l'acide tannique et de ses dérivés,
par M. Hugo SCHIFF.**

Il y a à peu près cinquante ans que Berzelius a publié les premières analyses du tannin. Depuis ce temps beaucoup de chimistes se sont occupés de cette substance qui paraît jouer un rôle si important dans l'organisme végétal. On connaît depuis longtemps la composition des acides gallique et tannique et de leurs dérivés, mais jusqu'aujourd'hui

(1) Voyez *Comptes rendus*, t. LXXIII, p. 1056 (1871).

on n'a pas su se rendre compte de la corrélation entre le tannin et les acides gallique, ellagique, rufigallique, etc.

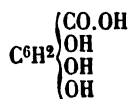
Il y a peu de composés sur lesquels on trouve des données aussi contradictoires. Le tannin de la noix de galle contient du glucose, ceci est un fait incontestable, et toutes les réactions chimiques nous portent à croire que ce glucose ne peut s'y trouver sous forme de mélange, mais sous forme de glucoside. D'autre part, l'expérience nous prouve que la quantité de glucose dans le tannin est très-variable, et en se servant de méthodes de purification fondées sur la précipitation fractionnée par l'acétate de plomb, on réussit facilement à réduire la quantité de glucose à quelques centièmes seulement. Et tout cela sans que les propriétés physiques ou chimiques du tannin subissent la moindre altération. De là l'étrange contradiction qui fait que les uns peuvent considérer le tannin comme un glucoside, tandis que d'autres se croient pleinement autorisés à nier cette constitution, et, après tant de recherches, il n'y a encore aucune solution à la question posée depuis longtemps : Quelle est la nature et la constitution de l'acide tannique ?

Dans ces derniers temps j'ai trouvé une réaction très-intéressante, qui permet de jeter quelque lumière dans cette confusion de faits en apparence contradictoires. Il s'agit de la synthèse de l'acide tannique au moyen de l'acide gallique.

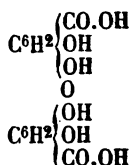
Si l'on traite de l'acide gallique desséché à 100° par l'oxychlorure de phosphore, il y a un dégagement abondant de gaz chlorhydrique, tandis que l'acide gallique cristallin se transforme en une substance jaune amorphe. On débarrasse cette dernière de l'excès d'oxychlorure, on élimine l'acide phosphorique formé dans la réaction et l'on réussit finalement à isoler un acide jaune amorphe, qui présente toutes les réactions chimiques de l'acide tannique, sa solubilité dans les acides et les solutions salines, ses propriétés physiques, sa saveur, etc., enfin tout ce qu'on considère comme caractéristique pour cette substance. Chauffée avec de l'acide chlorhydrique, elle se transforme complètement en acide gallique ; ce dernier corps a été converti une seconde fois en acide tannique. L'analyse conduit à la formule $C^{14}H^{12}O^9$.

L'oxychlorure de phosphore n'agit pas sur les groupes (COOH) des acides, mais uniquement sur les résidus d'eau alcooliques. Etant donnée la constitution de l'acide gallique, nous savons par la méthode même de la synthèse, que l'acide tannique n'est autre chose qu'un *anhydride alcoolique de l'acide gallique, c'est de l'acide digallique*, et la

corrélation entre les acides tannique et gallique est mise en évidence par les formules :



Acide gallique

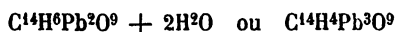


Acide tannique

Les plantes qui fournissent du tannin renferment sans doute du glucoside digallique, qui se décompose avec la plus grande facilité.

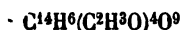
En 1869, M. Loewe a étudié l'action de l'acide arsénique sur l'acide gallique; il admet la formation d'acide ellagique comme réaction principale, mais il fait observer que, dans les eaux de lavage, on trouve toujours une certaine quantité d'un corps qui présente les réactions de l'acide tannique. En répétant les expériences de M. Loewe je suis arrivé à un résultat intéressant : c'est que les solutions aqueuses ou alcooliques, même diluées, d'acide gallique sont transformées avec la plus grande facilité en acide tannique, si on les chauffe avec de l'acide arsénique. Une petite quantité de ce dernier suffit pour la transformation d'une quantité relativement grande d'acide gallique, et à la fin de l'opération on retrouve l'acide arsénique inaltéré. Même avec des solutions concentrées, je n'ai pu constater la formation d'acide ellagique; il se forme seulement quand on chauffe les matières sèches à la température de 120 à 160°, et dans ce cas on constate la réduction de l'acide arsénique en acide arsénieux.

La transformation au moyen de l'acide arsénique donne un produit plus pur que celle au moyen de l'oxychlorure de phosphore; en outre l'opération est beaucoup plus simple. Cet acide a exactement les mêmes propriétés et la même composition que celui préparé par l'oxychlorure. Pour confirmer la composition j'ai préparé deux sels de plomb. Selon qu'on emploie un excès, soit d'acide tannique, soit d'acétate de plomb, on obtient les sels :



La formule de l'acide digallique permet d'y introduire encore *quatre* groupes acétyle ou benzoyle.

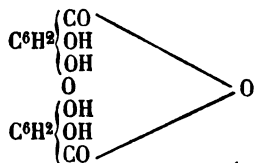
L'acide tannique tétracétylé



est une substance blanche cristallisée en mamelons, à peine soluble dans

l'eau, mais assez soluble dans l'alcool bouillant. Il ne donne plus la réaction phénique avec les sels ferriques. A la température de 100° l'acide sulfurique concentré le transforme facilement en acide rufigallique.

L'acide digallique permet d'opérer la transformation en acide rufigallique déjà à 70-80°. L'éther gallique se transforme en acide rufigallique avec élimination d'alcool; l'éther triacétyle-gallique perd dans cette transformation de l'éther acétique. Ces réactions nous enseignent que l'acide sulfurique, dans la formation de l'acide rufigallique, agit sur les groupes (CO.OH). Ajoutons que le produit de la réaction n'a plus les propriétés d'un acide, et l'on arrivera sans difficulté à la conclusion que l'acide rufigallique n'est rien autre que l'anhydride digallique



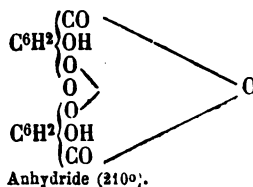
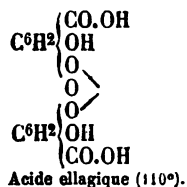
En effet, l'acide rufigallique renferme encore *quatre* hydroxyles, qui se prêtent à la réaction du chlorure et de l'anhydride acétique.

L'acide rufigallique tétracétylé :



cristallise de sa solution dans l'acide acétique en prismes jaunes, peu solubles dans l'alcool bouillant. Avec la potasse il se colore en jaune, plus tard en violet.

La transformation de l'acide gallique en acide ellagique par l'action de l'acide arsénique démontre clairement que l'acide ellagique est un acide digallique moins hydrogéné. Jusqu'à présent on a considéré comme hydrate ellagique le composé $\text{C}^{14}\text{H}^6\text{O}^8$ desséché à 200-220°. Dans ce cas, la composition des sels tri- et tétramétalliques ne pourrait être expliquée et l'on ne conçoit pas comment un tel acide peut donner la réaction ferrique des hydroxyles phéniques. Si au contraire on considère comme l'hydrate ellagique le composé $\text{C}^{14}\text{H}^8\text{O}^9$ desséché à 110°, on arrive aux formules :



formules qui expliquent d'une manière très-satisfaisante toutes les réactions et le mode de formation.

L'acide arsénique n'agit que difficilement sur la solution de l'éther gallique décrit en 1864 par M. Grimaux. L'oxychlorure de phosphore l'attaque plus facilement, mais dans les deux cas on obtient des mélanges, qui ne permettent pas de séparer l'éther tannique à l'état de pureté.

L'éther triacétyle-gallique



est une substance très-dense, qui se prête encore moins aux réactions. Il ne donne plus de réaction ferrique et ne précipite plus par les sels de plomb; l'éther gallique, au contraire, se colore en bleu foncé avec le chlorure ferrique et fournit avec un excès d'acétate de plomb une poudre sablonneuse blanche de la composition :



Le produit principal de la distillation sèche de l'éther gallique consiste en acide pyrogallique. L'acide éthyle-pyrogallique admis par M. Grimaux ne s'y trouve pas.

J'aime à croire que les différentes condensations de l'acide gallique et les anhydrides acides et alcooliques correspondant à ces condensations, pourront nous fournir des données importantes sur la corrélation et la constitution de beaucoup de matières tanniques.

L'acide salicylique peut être transformé en composés condensés par l'action directe de l'oxychlorure phosphorique. La partie du produit insoluble dans l'eau bouillante renferme deux composés :



Salicylide



Tétrasalicylide.

Le premier de ces corps cristallise de sa solution alcoolique bouillante en aiguilles ramifiées; le second est une matière résineuse blanche et cassante.

L'acide nitrosalicylique, traité par l'oxychlorure, donne de même des produits de condensation.

L'aldéhyde salicylique fournit des flocons rouges d'un produit de condensation qui se dissout dans les alcalis avec une couleur violette magnifique.

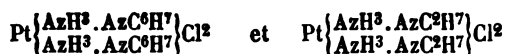
Sur les bases ammoniacales du platine, par M. P.-T. CLEVE.

DEUXIÈME PARTIE (1).

A. PLATOSAMINE, $R = \text{Pt}^{\text{IV}} \begin{Bmatrix} \text{AzH}^3 \\ \text{AzH}^3 \end{Bmatrix}$.

1. Le *chlorure* RCl^3 a été décrit par M. Reiset, qui l'a obtenu en chauffant le chlorure de platodiamine. Il forme une poudre jaune, composée de cristaux microscopiques qui ont la forme de rhomboèdres. Une partie de chlorure se dissout dans 4472 parties d'eau à 0° et dans 130 parties d'eau bouillante.

Le chlorure donne avec l'ammoniaque le chlorure de platodiamine, et avec l'aniline et l'éthylamine les chlorures



Traité par le chlore ou par l'eau régale, il produit des octaèdres à base carrée, d'un jaune brillant, de chlorure de platinamine. Le chlorure a été précipité complètement par des sels d'argent, mais seulement après quelque temps.

2. *Bromure* RBr^3 . Précipité jaune et cristallin, très-peu soluble, qu'on obtient par l'azotate (n° 8) et le bromure de potassium.

	Trouvé.	Calculé.
Platine	50,65	50,49
Brome	40,67	40,83.

3. L'*iodure* RI^3 a été déjà préparé par M. Reiset. Il se dépose par l'ébullition prolongée d'une solution d'iodure de platodiamine sous forme d'une poudre jaune. L'iodure donne avec l'iode une poudre noire d'iodure de platinamine $\text{Pt}^{\text{IV}} \begin{Bmatrix} \text{AzH}^3\text{I} \\ \text{AzH}^3\text{I} \end{Bmatrix}$. L'eau régale donne avec l'iodure des cristaux de chlorure de platinamine.

4. *Cyanure* R(CAz)^3 . M. Buckton l'a préparé par l'action du cyanure d'argent sur le chlorure de platosamine.

5. *Platocyanure* $\text{R(CAz)}^4\text{Pt}^{\text{IV}}$. Précipité amorphe d'un orangé brillant, qu'on obtient en mélangeant les solutions d'azotate (n° 8) et de platocyanure de potassium.

	Trouvé.	Calculé.
Platine	73,25	74,14
Carbone	8,53	8,99
Hydrogène	1,62	1,12

(1) Voy. *Bulletin de la Société chimique*, t. xv, p. 161.

6. *Sulfocyanate* $R(CAzS)_2$. Il se dépose par le refroidissement des solutions mélangées de l'azotate (n° 8) et de sulfocyanate d'ammonium. Il forme des cristaux jaunes et minces, qui donnent avec l'eau régale de cristaux octaédriques. Le nitrate d'argent précipite de la solution sulfocyanate une poudre jaune brunâtre contenant du platine et l'argent.

	Trouvé.	Calculé.
Platine	56,44	56,88
Soufre	18,59	18,40.

L'ammoniaque, mélangée avec une solution de platoso- ou de platino-sulfocyanate de potassium, produit des cristaux jaunes; qui sont isomériques et non identiques avec le sulfocyanate décrit ici.

7. L'*argento-sulfocyanate* $R(CAzS)_2Ag^2$ est un précipité jaune, obtenu par le nitrate d'argent et du sulfocyanate de potassium.

	Trouvé.	Calculé.
Platine	19,80	19,56
Argent	42,40	42,69.

8. L'*azotate* $R.O^2.2AzO^2$ a été déjà décrit par M. Reiset. Il est aisément préparé par ébullition de l'iodure ou du chlorure de platosamine avec une solution d'azotate d'argent.

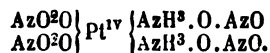
La solution donne par l'évaporation des croûtes cristallines d'un jaune blanchâtre.

La solution de l'azotate réduit une solution de chloroplatinate de sodium en produisant le chlorure de platinamine.

Le chlorure ferrique est aussi réduit en chlorure ferreux. L'eau régale produit avec l'azotate des cristaux de chlorure de platinamine.

9. L'*azotite* $RO^2.2AzO$ a été déjà obtenu par M. Lang, qui l'a préparé par le chlorure de platosamine et l'azotite d'argent. Je l'ai préparé par l'azotite de potassium et le chlorure, ainsi que par les vapeurs rouges qui se dégagent par l'action de l'amidon sur l'acide nitrique et qu'on a fait passer à travers la solution du sel précédent.

L'azotite forme une poudre blanche et cristalline, soluble dans l'eau bouillante, très-peu dans l'eau froide. Chauffé, il se décompose violemment. L'acide chlorhydrique donne avec l'azotate des cristaux jaunes de chlorure de platinamine. L'acide nitrique chauffé avec l'azotite dégage des vapeurs nitreuses, et la solution dépose après évaporation des cristaux incolores et bien définis d'azotate nitré de platinamine, ayant pour formule



L'azotite se combine directement avec le chlore et le brome en produisant



L'azotite ne se combine pas avec l'ammoniaque.

10. Le *plato-azotite* $\text{RO}^{\text{Pt}}(\text{AzO})_2\text{O}^{\text{Pt}}$ a été décrit par M. Lang.

11. Le *sulfate* $\text{RO}^{\text{Pt}}\text{SO}^{\text{Pt}} + \text{H}^{\text{Pt}}\text{O}$, déjà obtenu par M. Reiset, s'obtient par la décomposition du chlorure ou de l'iodure de platosamine par le sulfate d'argent. C'est une masse cristalline blanchâtre.

12. *Bisozalate* $\text{RO}^{\text{Pt}}(\text{C}^{\text{O}}\text{O}^{\text{Pt}})^2\text{OH} + 2\text{H}^{\text{Pt}}\text{O}$. Précipité blanc formé de prismes microscopiques, qui perdent $2\text{H}^{\text{Pt}}\text{O}$ à 100° .

	Trouvé.	Calculé.
Platine	43,98	44,38
Carbone	9,29	10,76
Hydrogène	2,72	2,69.

13. Le *sulfite* $\text{RO}^{\text{Pt}}\text{SO} + \text{H}^{\text{Pt}}\text{O}$ a été obtenu en faisant passer un courant d'acide sulfureux à travers une solution bouillante de l'azotite (n° 9). La solution se colore d'abord en vert, et après quelque temps elle se décolore. On évapore au bain-marie, et l'on obtient une masse contenant beaucoup d'acide sulfurique libre. Le résidu est lavé avec de l'alcool, puis redissous dans l'eau. Par l'évaporation spontanée de cette solution, on obtient des prismes minces et incolores, aisément solubles dans l'eau. La solution ne précipite pas les sels de baryum, si ce n'est après l'addition d'eau chlorée.

	Trouvé.	Calculé.
Platine	59,87	59,99
Soufre	10,39	9,70.

14. *Sulfite chloré* $\text{R} \begin{Bmatrix} \text{Cl} \\ \text{OSO}^{\text{O}}\text{H} \end{Bmatrix}$. Aiguilles obtenues en traitant une solution bouillante du chlorure par de l'acide sulfureux, et évaporant la solution incolore.

	Trouvé.	Calculé.
Platine	56,19	56,80
Soufre	9,46	9,18
Chlore	9,93	10,18.

15. *Sulfites doubles de platosamine*. a. *Sel d'ammonium chloré*, $\text{R} \begin{Bmatrix} \text{Cl} \\ \text{O}.\text{SO}.\text{O}.\text{AzH}^{\text{O}} \end{Bmatrix} + \text{H}^{\text{O}}\text{O}$. M. Peyrone a obtenu par l'action du sulfite d'ammonium sur le chlorure un composé ayant probablement cette formule.

b. *Sel d'ammonium* $\text{R} \begin{Bmatrix} \text{O}.\text{SO}.\text{O}.\text{AzH}^{\text{O}} \\ \text{O}.\text{SO}.\text{O}.\text{AzH}^{\text{O}} \end{Bmatrix}$. Il a aussi été préparé par M. Pey-

rone par l'action du sulfate d'ammonium en excès sur le chlorure (n° 1). Je l'ai obtenu de même en cristaux bien définis, incolores et assez solubles. Les cristaux chauffés avec de l'eau régale donnent le chlorure de platinamine.

	Trouvé.	Calculé.
Platine	45,72	46,25
Soufre	15,10	14,96

Les sels suivants ont été obtenus par double décomposition.

c. *Sel d'argent* $R \begin{Bmatrix} O.SO.O \\ O.SO.O \end{Bmatrix} Ag^2 + H^2O$. Poudre blanche cristalline.

	Trouvé.	Calculé.
Platine	32,55	31,62
Argent	34,17	34,50
Soufre	10,21	10,23
$Ag^2O^2SO^2 + Pt$	81,78	81,46.

d. *Sel de baryum* $R \begin{Bmatrix} O.SO.O \\ O.SO.O \end{Bmatrix} Ba + 3H^2O$. Poudre blanche cristalline.

	Trouvé.	Calculé.
Platine	32,33	33,95
Baryum	23,97	23,50
Soufre	11,14	10,98

e. *Sel de manganèse* $R \begin{Bmatrix} O.SO.O \\ O.SO.O \end{Bmatrix} Mn + 4H^2O$. Précipité pesant et cristallin.

	Trouvé.	Calculé.
$Pt + Mn^2O^4$	52,40	52,85

f. *Sel de zinc* $R \begin{Bmatrix} O.SO.O \\ O.SO.O \end{Bmatrix} Zn + 6H^2O$. Prismes aplatis microscopiques.

	Trouvé.	Calculé.
Platine	33,98	35,03
Zinc	11,51	11,51

Ce sel perd à 110° 16,56 % d'eau, soit 5H²O (calc. 15,93).

g. *Sel de nickel* $R \begin{Bmatrix} O.SO.O \\ O.SO.O \end{Bmatrix} Ni + 7H^2O$. Poudre cristalline d'un vert bleuâtre. Il ne perd pas son eau de cristallisation à 100°.

	Trouvé.	Calculé.
Platine	33,73	34,30
Nickel	10,23	10,23
Soufre	11,48	11,09
$Pt + NiO$	47,31	47,30

h. *Sel de cobalt* $R \begin{Bmatrix} O.SO.O \\ O.SO.O \end{Bmatrix} Co + 6H^2O$. Petits cristaux rosés très-peu solubles.

	Trouvé.	Calculé.
$CoO^2SO^2 + Pt$	62,76	63,14

- i. *Sel d'uranyle* $R \begin{Bmatrix} O.SO.O \\ O.SO.O \end{Bmatrix} U^{2}O^{3} + 2H^{2}O$. Poudre cristalline jaune, qui perd $H^{2}O$ à 100° et qui donne alors à l'analyse :

	Trouvé.	Calculé.
Platine	28,24	29,12
Soufre	9,16	9,42
$U^{2}O^{4}$	70,78	70,36

- k. *Sel de cuivre* $R \begin{Bmatrix} O.SO.O \\ O.SO.O \end{Bmatrix} Cu + 5H^{2}O$. Il cristallise en prismes aplatis et microscopiques, d'un vert bleuâtre.

	Trouvé.	Calculé.
Pt + CuO	51,16	50,89
Soufre	12,48	11,74

Le sel perd à 100° $\frac{1}{4}$ mol. $H^{2}O$.

- l. *Sel de plomb* $R \begin{Bmatrix} O.SO.O \\ O.SO.O \end{Bmatrix} Pb + H^{2}O$. Précipité blanc non cristallin.

	Trouvé.	Calculé.
Pt + $PbO^{2}SO^{2}$	81,64	81,20

16. *Anhydride* $R \begin{Bmatrix} O \\ O \end{Bmatrix}$? M. Reiset a obtenu un produit ayant cette composition, mais il semble un peu douteux qu'il contienne de la platosamine.

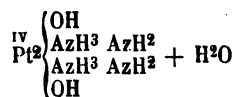
B. PLATOSO-SÉMIDIAMINE, $R = Pt\{AzH^{2} - AzH^{3}$.

1. Le chlorure RCl^{2} a été obtenu par M. Peyrone, par l'addition d'ammoniaque à la solution de protochlorure du platine. On l'obtient facilement en versant de l'ammoniaque dans une solution chlorhydrique froide de protochlorure de platine. La solution se décolore bientôt et il se dépose une masse volumineuse, d'un jaune verdâtre. Après 24 heures on filtre et on traite le résidu par l'eau bouillante, qui dissout le chlorure de platoso-sémidiamine et laisse une masse verte qui est son isomère, le *sel de Magnus*. La solution bouillante est rapidement filtrée, et par le refroidissement on obtient le chlorure en petits prismes jaunes. S'ils ont une teinte verdâtre, il faut les faire recristalliser.

Ce chlorure n'a pas la même forme cristalline que son isomère le chlorure de platosamine, il est aussi plus facilement soluble dans l'eau. Une partie du chlorure exige 387 parties d'eau à 0° et 26 d'eau bouillante pour se dissoudre.

	Trouvé.	Calculé.
Platine	64,85	65,35
Chlore	23,61	23,42
Azote	9,41	9,25
Hydrogène	2,12	1,98

Le chlorure est décomposé par les sels d'argent et donne des sels de platoso-sémidiamine, mais la décomposition n'est complète qu'après quelque temps. Le chlore et l'eau régale donnent avec le chlorure des écailles hexagonales ou des prismes obliques aplatis, de couleur jaune. L'ammoniaque le dissout facilement et produit ainsi le chlorure de platosodiamine. La soude lui enlève de l'acide chlorhydrique et donne une poudre sale renfermant probablement



Le chlorure s'unit aussi avec l'aniline et l'éthylamine, et donne les chlorures



On connaît trois combinaisons ayant pour composition $\text{Pt} \begin{Bmatrix} 2\text{AzH}^3\text{Cl} \\ \text{Cl} \end{Bmatrix}$:

1° Le sel de *Magnus* $\text{Pt} \begin{Bmatrix} 2\text{AzH}^3 \\ 2\text{AzH}^3 \end{Bmatrix} \text{Cl}^2 \text{--Cl}^2\text{Pt}$.

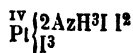
2° Le sel brun de *Peyrone* $2 \left(\text{Pt} \begin{Bmatrix} 2\text{AzH}^3 \\ \text{AzH}^3 \end{Bmatrix} \text{Cl}^2 \right) + \text{Cl}^2\text{Pt}$.

3° Le chlorure de platosamine $\text{Pt} \begin{Bmatrix} \text{AzH}^3 \\ \text{AzH}^3 \end{Bmatrix} \text{Cl}^2$.

2. Le bromure RBr^2 , obtenu par l'azotate (7) et le bromure de potassium, forme des aiguilles volumineuses jaunes. Recueillies sur un filtre, elles se changent bientôt en une masse cristalline rouge brique. Le sel rouge, dissous dans de l'eau bouillante, se dépose par le refroidissement en cristaux jaunes.

	Trouvé.	Calculé.
Platine	50,40	50,49
Brome	40,74	40,80

3. L'iodeure RI^2 cristallise en fines aiguilles jaunes, lorsqu'on mélange la solution de l'azotate (7) et l'iodeure de potassium. Il donne avec l'ammoniaque l'iodeure de platosodiamine. Il se combine à l'iode et produit des cristaux presque noirs du periodure



BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

L'iodure contient :

	Trouvé.	Calculé.
Platine	40,12	40,73
Iode	51,50	52,27.

4. Le cyanure $R(CAz)^2$ a été obtenu par l'azotate (7) en excès et le cyanure de potassium. Il forme des aiguilles incolores.

	Trouvé.	Calculé.
Platine	69,70	69,84.

Le cyanure donne avec le nitrate d'argent du cyanure d'argent et une solution, dont j'ai séparé le chlorure de platoso-sémidiamine.

Ce cyanure a la même composition que :

1° Le cyanure $Pt\left\{\begin{smallmatrix} AzH^3 \\ AzH^3 \end{smallmatrix}\right\}(CAz)^2$.

2° Le platocyanure (obtenu par M. Reiset) $Pt\left\{\begin{smallmatrix} 2AzH^3 \\ 2AzH^3 \end{smallmatrix}\right\}(CAz)^4Pt''$.

5. Platocyanure $R(CAz)^4Pt + 3H^2O$. Poudre jaune du soufre.

	Trouvé.	Calculé.
Platine	68,09	67,33
Carbone	7,44	8,16
Hydrogène	1,92	2,04.

6. Le sulfocyanate $R(CAzS)^2$ a été obtenu par le sulfocyanate d'ammonium et l'azotate (7), ce dernier en excès. Le sel se précipite en petits prismes aplatis, d'un jaune d'or. Il est assez soluble, mais sa solution se décompose vite à l'ébullition. Il ne donne pas avec l'eau régale, comme son isomère le sulfocyanate de platosamine, des cristaux octaédriques, mais plusieurs produits non encore étudiés.

La solution donne avec l'azotate d'argent un précipité jaune sale, contenant du platine et de l'argent.

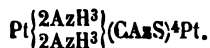
	Trouvé.	Calculé.
Platine	57,31	56,88
Soufre	18,63	18,40

M. Buckton a trouvé que l'ammoniaque produit dans une solution de platoso- ou de platinosulfocyanate de potassium des cristaux jaunes ayant la même composition que le sulfocyanate de platoso-sémidiamine.

Je n'ose pas jusqu'à présent dire s'ils sont identiques ou seulement isomériques avec le sulfocyanate de platoso-sémidiamine.

Outre les deux sulfocyanates isomériques de platosamine et de platoso-sémidiamine, on connaît un troisième corps de même composition,

c'est le platosulfocyanate de platosodiamine décrit par M. Buckton :



J'ai trouvé que le sulfocyanate de platosodiamine perd par l'ébullition 2 mol. AzH^3 et se change en platosulfocyanate de platosodiamine ainsi qu'en sulfocyanate de platosamine. Il ne se forme pas de sulfocyanate de platoso-sémidiamine.

On peut donc regarder comme une règle que la platosamine se transforme en platosodiamine par la perte de 2AzH^3 , et que la platoso-sémidiamine se produit par l'addition directe de l'ammoniaque aux sels platineux.

7. L'azotate $\text{R.O}^2.2\text{AzO}^2$ forme des croûtes blanchâtres, composées de cristaux aplatis et d'aiguilles mal définies.

	Trouvé.	Calculé.
Platine	55,59	55,60
Azote	15,80	15,74

L'azotate donne, avec le chlore, le chlorure de platino-sémidiamine; il réduit le chloroplatinate de sodium et les sels ferriques.

L'acide nitreux, préparé par l'amidon et l'acide nitrique, donne l'azotite de platoso-sémidiamine. L'acide chlorhydrique précipite de la solution de l'azotate de chlorure du platoso-sémidiamine.

8. L'azotite $\text{R.O}^2.2\text{AzO}$ a été décrit par M. Lang, qui l'a obtenu par l'addition de l'ammoniaque au nitrite platineux. Je l'ai préparé par l'action de l'acide nitreux sur l'azotate de platoso-sémidiamine et par double décomposition entre le chlorure et l'azotite de potassium. Il forme de longues aiguilles soyeuses, qui se décomposent violemment quand on les chauffe. Il est très-peu soluble dans l'eau.

	Trouvé.	Calculé.
Platine	61,22	61,09
Azote	16,58	17,29
Hydrogène	2,19	1,85.
Oxygène	(20,01)	(19,77).

L'acide chlorhydrique n'attaque guère l'azotite à la température ordinaire; mais lorsqu'on chauffe le mélange, il se produit des vapeurs rouges et on obtient des écailles hexagonales du chlorure de platino-sémidiamine. L'acide nitrique dissout l'azotite, et on obtient par l'évaporation un sirop incristallisable. L'azotite se combine directement au chlore et au brome. Lorsqu'on fait passer un courant d'acide sulfureux à travers une solution bouillante de l'azotite, elle se colore en vert et on obtient par évaporation un corps amorphe vert.

9. Le sulfate RO^2SO^2 a été obtenu par le chlorure et le sulfate d'argent ; il forme des croûtes cristallines d'un blanc jaunâtre.

	Trouvé.	Calculé.
Platine	59,85	60,35
Soufre	10,10	9,76

10. L'oxalate. a. $\text{RO}^2\text{C}^2\text{O}^2 + 2\text{H}^2\text{O}$ se sépare sous la forme d'aiguilles microscopiques incolores, lorsqu'on ajoute de l'oxalate d'ammonium à la solution de l'azotate.

	Trouvé.	Calculé.
Pt	55,21	55,60
C	6,98	6,74
H	3,21	2,89

Le sel perd à 100° 10,20 % = 2 mol. H^2O .

b. $\text{RO}^2\text{C}^2\text{O}^2$ obtenu par l'acide oxalique et l'azotate.

	Trouvé.	Calculé.
Platine	60,96	61,86.

11. Le sulfite chloré $\text{R} \begin{Bmatrix} \text{Cl} \\ \text{O.SO.OH} \end{Bmatrix}$ se forme lorsqu'on fait passer pendant plusieurs heures un courant d'acide sulfureux à travers une solution bouillante du chlorure.

La solution, évaporée au bain-marie, dépose des aiguilles incolores assez solubles.

	Trouvé.	Calculé.
Platine	56,47	56,80
Chlore	10,75	10,18
Soufre	9,10	9,18.

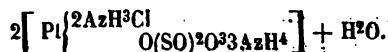
12. Sulfites doubles :

a. Sulfite d'ammonium chloré $\text{R} \begin{Bmatrix} \text{O.SO.O(RCl)} \\ \text{O.(SO.)}^2\text{O}^3\text{AzH}^4 \end{Bmatrix} + 2\text{H}^2\text{O}$. Il a été obtenu par l'ébullition du chlorure en excès avec une solution du sulfite d'ammonium. Par le refroidissement, l'excès du chlorure dissous se sépare, et l'alcool ajouté aux eaux mères en sépare un corps huileux, qui se prend bientôt en une masse cristalline, qu'on purifie par solution dans l'eau et précipitation par l'alcool.

Ce sel forme des cristaux volumineux prismatiques très-solubles.

	Trouvé.	Calculé.
Platine	47,39	47,72
Chlore	4,92	4,28
Soufre	11,44	11,58.

M. Peyrone a obtenu aussi un sulfite chloré par l'action du sulfite d'ammonium sur le chlorure. Il renferme probablement



b. *Sulfite d'ammonium* $\text{R} \left\{ \begin{array}{l} \text{O.S.O.OAzH}^4 \\ \text{O}(\text{SO})^2\text{O}^33\text{AzH}^4 \end{array} \right\}$. Ce sel est obtenu par la dissolution du chlorure (n° 1) dans un excès du sulfite d'ammonium. Par l'addition d'alcool, il se dépose des gouttes huileuses, qui se solidifient bientôt. Le corps cristallin ainsi obtenu est purifié par cristallisation. Il cristallise en aiguilles minces, très-solubles.

	Trouvé.	Calculé.
Platine	37,10	36,38
Soufre	18,24	17,65.

Ce sel donne avec les solutions des nitrites de baryum et d'argent les sels suivants :

c. *Sulfite de baryum* $\text{R} \left\{ \begin{array}{l} \text{O.S.O.O} \\ \text{O}(\text{SO})^2\text{O}^3 \end{array} \right\} \text{Ba}^2 + \text{H}^2\text{O}$. Poudre blanche ressemblant à la magnésie.

	Trouvé.	Calculé.
Platine	25,91	25,90
Baryum	35,60	35,87
Soufre	12,36	12,57.

d. *Sulfite d'argent* $\text{R} \left\{ \begin{array}{l} \text{O.S.O.O} \\ \text{O}(\text{SO})^2\text{O}^3 \end{array} \right\} 2\text{Ag}^2$. Précipité blanc.

	Trouvé.	Calculé.
Platine	21,88	21,89
Argent	48,44	47,79
Soufre	10,93	10,62.

C. PLATOSO-MONODIAMINE, $\text{R} = \text{Pt} \left\{ \begin{array}{l} 2\text{AzH}^3 \\ \text{AzH}^3 \end{array} \right\}$.

1. Le chlorure RCl^2 (séché à 100°) a été obtenu par l'azotate et l'acide chlorhydrique. Il cristallise en aiguilles incolores ou en écailles nacrées. Il est très-soluble.

	Trouvé.	Calculé.
Platine	62,20	61,88
Chlore	22,23	22,18
Azote	13,16	13,13
Hydrogène (2,41) perte		2,81.

Le chlorure s'unit au chlore et produit ainsi le chlorure de platino-monodiamine. Lorsqu'on mélange sa solution avec du chloroplatinite de potassium, on obtient le sel suivant.

2. Le chloroplatinite $2\text{RCl}.\text{PtCl}_2$ a déjà été décrit par M. Peyrone. Il se forme souvent, mais toujours en petite quantité, lorsqu'on laisse tomber de l'ammoniaque dans une solution de chlorure platineux, et se sépare en écailles carrées brillantes, de couleur chamois. J'en ai obtenu plusieurs grammes par le procédé suivant. La solution du protochlorure de platine est mélangée avec de l'ammoniaque en excès sans la laisser s'échauffer. Après quelques heures, il se dépose une masse volumineuse jaune verdâtre. On filtre et la solution filtrée, incolore, est additionnée d'une solution de protochlorure de platine en excès. On obtient un précipité volumineux d'une belle couleur verte; on chauffe à l'ébullition et on filtre rapidement, pour séparer le sel vert de Magnus qui s'est formé. Par le refroidissement de la solution, on obtient des cristaux brillants de chloroplatinite de platoso-monodiamine. On n'en obtient jamais que des quantités extrêmement faibles.

Le chlorure forme des écailles carrées très-légères, de couleur brun-chamois et douées d'un éclat presque métallique.

Il est très-peu soluble dans l'eau froide, plus facilement dans l'eau chaude.

L'azotate d'argent le décompose en formant un précipité brun, de chloroplatinite d'argent, et une solution qui contient l'azotate de platoso-monodiamine.

Le permanganate de potassium et l'acide chlorhydrique donnent avec ce sel des octaèdres de chloroplatinate de potassium, puis des tables hexagonales et rhombiques de chlorure de platino-monodiamine.

Ce sel, qui est isomérique avec le sel vert de Magnus et les chlorures de platosamine et de platoso-sémidiamine, contient :

	Trouvé.	Calculé.
Platine	64,94	65,35
Chlore	23,74	23,42.

3. L'azotate $\text{R.O}^2.2\text{AzO}^3 + \text{H}^2\text{O}$ a été préparé avec le sel précédent et l'azotate d'argent. La solution incolore filtrée laisse, par l'évaporation au bain-marie, une masse saline qu'on lave avec de l'alcool et qu'on purifie par recristallisation. L'azotate forme des croûtes d'un blanc jaunâtre, composées de cristaux mal définis. Chauffé, il se décompose violemment. Il s'unit au brome et produit ainsi l'azotate bromé de platino-monodiamine.

	Trouvé.	Calculé.
Platine	50,67	50,62
Azote	18,13	17,91.

4. Le sulfate $R.O^2.SO^2$ (séché à 100°), obtenu avec le chloroplatinite et le sulfate d'argent, forme des croûtes d'un blanc de neige, assez solubles.

	Trouvé.	Calculé.
Platine	56,79	57,38
Soufre	9,65	9,28
Azote	11,90	12,18.

ANALYSE DES MÉMOIRES DE CHIMIE PURE ET APPLIQUÉE

PUBLIÉS EN FRANCE ET A L'ÉTRANGER.

CHIMIE GÉNÉRALE.

Sur la durée de volatilisation et de condensation des corps solides,
par M. AL. NAUMANN (1).

Parmi les corps solides qui possèdent une tension de vapeur appréciable au-dessous de leur point de fusion, l'auteur a choisi pour ses recherches le sesquichlorure de carbone C^2Cl^6 , qui fond à 160° et bout à 182° , et la naphthaline fusible à $79^\circ,2$ et bouillant à 218° .

Dans ces expériences, on a employé l'appareil de Hofmann pour les densités de vapeur, disposé de manière que le manchon dans lequel circule la vapeur ne descende qu'un peu au-dessous de la hauteur à laquelle doit descendre le mercure; de la sorte l'équilibre de température s'établit plus vite lorsqu'on chauffe ou qu'on refroidit. Le diamètre du tube barométrique était de 16 millim. et l'espace rempli de vapeur de 17 cent. cubes seulement.

Pour le sesquichlorure de carbone, la colonne de mercure prit une position constante après 2 minutes, au plus, après 5 pour chaque température déterminée. On maintenait la température à 100° à l'aide de la vapeur d'eau, à 78° à l'aide de la vapeur d'alcool et à 15° par un courant d'eau. Il en fut de même pour la naphthaline; seulement celle-ci est liquide à 100° et ne se solidifie pas à 78° par le refroidissement; mais elle est solide à 78° si l'on part d'une température inférieure.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLIX, p. 354. Septembre 1871. — *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 646 (1871), n° 12.

Il résulte de là que la volatilisation des corps solides dans le vide et leur condensation subséquente se font dans un temps très-court. L'expérience sur la naphthaline a montré, en outre, que la tension pour une même substance et pour une même température est indépendante de l'état solide ou liquide du corps.

Voici les résultats numériques obtenus par l'auteur :

	A 15°	A 78°	A 100°	Point d'ébullition.	Fusion.
C^2Cl^6	1 ^{mm}	13 ^{mm} ,5	31 ^{mm}	182°	160°
C^{10}H^8	2 ^{mm}	9 ^{mm}	20 ^{mm} ,5	218°	79°,2

Sur les tensions de dissociation du carbamate d'ammonium,
par M. AL. NAUMANN (1).

Voici les conclusions du Mémoire de l'auteur :

1° Le carbamate d'ammonium $\text{CH}^6\text{Az}^2\text{O}^2$ n'est pas volatil sans décomposition ; il se dédouble complètement en anhydride carbonique et en ammoniacque lorsqu'il se réduit en vapeur.

2° Pour chaque température, il y a une tension de dissociation constante et un équilibre tel, que les quantités de molécules de carbonate qui se décomposent et qui se reconstituent sont égales dans des temps égaux.

3° La courbe qui représente ces tensions de dissociation est continue et analogue à la courbe des tensions de vapeur des corps liquides et solides.

TENSION DE DISSOCIATION DU CARBAMATE D'AMMONIUM.

Température.	Tension.	Température.	Tension.	Température.	Tension.	Température.	Tension.
— 15°	2 ^{mm} ,6	10°	29 ^{mm} ,8	26°	97 ^{mm} ,5	42°	278 ^{mm}
— 10	4 8	12	34 0	28	110	44	316
— 5	7 5	14	39 0	30	124	46	354
0	12 4	16	46 5	32	143	48	402
+ 2	15 7	18	53 7	34	166	50	470
4	19 0	20	62 4	36	191	55	600
6	22 0	22	72 0	38	219	60	770
8	25 7	24	84 8	40	248		

4° La dissociation et la recombinaison du carbamate d'ammonium

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLX, p. 1. Octobre 1871. — *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 770 et 815 (1871), n° 14 et 15.

ne se font que très-lentement. Cette durée est notablement diminuée lorsqu'on augmente la surface du carbamate en excès.

5° Les vitesses de dissociation et de recombinaison sont d'autant plus petites que la tension existante se rapproche davantage, en plus ou en moins, de l'équilibre de tension.

6° La vitesse de dissociation, toutes choses étant égales d'ailleurs, paraît être plus grande pour des températures élevées que pour des températures faibles.

Nous devons, pour le développement de ces considérations, renvoyer le lecteur au mémoire original.

**Recherches électrothermochimiques,
par MM. E. MULDER et E. van EMBDEN (1).**

Réduction de l'acide carbonique. Cette réduction, à l'état d'oxyde de carbone, peut se faire quantitativement en introduisant dans une cloche, remplie en partie d'acide carbonique sur le mercure, un système de deux fils de cuivre portant chacun un petit cône de charbon en regard l'un de l'autre. L'un des fils est engagé dans un tube de verre dont une extrémité est recourbée et reste en dehors de la cloche. L'un des électrodes d'un système de 4 à 5 éléments de Grove plonge dans la cuve à mercure, l'autre dans la partie extérieure du tube qui porte l'un des fils de cuivre. On observe ainsi facilement que le volume de gaz devient double.

On peut, à l'aide de cette disposition, effectuer facilement la combustion du graphite.

Analyse du protoxyde d'azote. L'appareil précédent est légèrement modifié; l'un des fils de cuivre porte une spirale horizontale de platine, l'autre un faisceau de fils de fer; le système étant introduit dans une cloche de protoxyde d'azote et le courant étant établi, le fil de fer brûle et le volume du gaz reste le même.

Analyse du bioxyde d'azote. L'expérience est la même, mais nécessite un courant plus fort. Le volume de gaz est, comme on sait, diminué de moitié.

On conçoit que cette méthode puisse se prêter à l'analyse d'autres gaz ou vapeurs, par exemple, de l'acide chlorhydrique, aussi bien qu'à la combustion du fer dans l'oxygène.

En modifiant un peu la disposition précédente, on peut facilement opérer la combustion du charbon, du phosphore, etc., dans une atmos-

(1) *Zeitschrift für Chemie*, t. VII, p. 1 et 312 (1871), nos 1 et 10.

phère limitée d'oxygène, en faisant passer l'extrémité du fil isolé par un tube de verre à travers une petite capsule d'argile, facile à confectionner; l'autre électrode, qui est en platine, est enroulée autour du tube de verre, et une de ses extrémités est mise en regard avec l'extrémité du fil de cuivre, tandis que l'autre bout sort de la cuve à mercure; en faisant passer le courant, on enflamme le corps soumis à l'expérience et l'on observe facilement le changement de volume du gaz. Il suffit pour l'expérience d'un élément de Grove.

Sur une loi de dynamique chimique,
par MM. GLADSTONE et TRIBE (1).

72 cent. cubes d'une solution de nitrate d'argent d'un titre connu sont introduits dans une éprouvette avec une lame de cuivre parfaitement propre de 3230 millimètres carrés. Au bout de 10 minutes on retire la lame, on la lave, on la pèse et l'on détermine ainsi le cuivre dissous. On répète l'expérience avec des solutions d'argent de concentration croissante et l'on trouve, 1° que la quantité de cuivre dissous dans l'unité de temps augmente plus rapidement que la concentration de la liqueur argentique; 2° que, pour les solutions d'argent depuis 0,35 % jusqu'à 3,5 %, lorsqu'on double la concentration, l'on triple la quantité de cuivre dissous. Cette loi n'est pas vérifiée pour les liqueurs plus concentrées, qui attaquent moins le cuivre que le calcul ne le ferait supposer. Des expériences analogues furent faites avec le chlorure de cuivre et le zinc, le sulfate de cuivre et le zinc, le nitrate de plomb et le zinc, le sulfate de cuivre et le fer, etc. Dans tous les cas, lorsqu'il n'y a pas d'action secondaire et avec des liqueurs étendues, la loi des $\frac{2}{3}$ se vérifie.

On a répété les expériences en faisant déposer l'argent non plus sur le cuivre, mais sur une lame d'argent reliée à celle-ci et entourée d'une solution de nitrate de cuivre placée dans un vase poreux plongeant dans le nitrate d'argent. La perte de poids du cuivre fut dans ce cas presque exactement celle qu'on pouvait calculer d'après la concentration du nitrate d'argent. L'action chimique est accélérée non pas seulement par la concentration de la solution de nitrate d'argent, mais encore par celle du nitrate de cuivre. Dans l'expérience primitive elle l'est également par l'addition d'un sel quelconque. C'est, comme on voit, une question de conductibilité électrique.

(1) *Proceedings of the Royal Society*, t. xix, p. 498. — *Journal of the Chemical Society* [2], t. ix, p. 1123. — *Chemical News*, t. xxiv, p. 4 et 63.

Note sur les phénomènes calorifiques qui accompagnent la transformation de l'acide hypoazotique en acide azotique et l'introduction de ces deux corps dans les composés organiques, par MM. L. TROOST et P. HAUTEFEUILLE (1).

L'analyse des phénomènes de substitution montre que dans la substitution du chlore, par exemple, la chaleur dégagée est la somme algébrique de la chaleur de formation de l'acide chlorhydrique aux dépens de l'hydrogène de la matière organique, et de celle qui est dégagée lors de la substitution du chlore à l'hydrogène. De même, dans les produits de substitution nitrée; la chaleur dégagée sera empruntée à deux sources : la chaleur de formation de l'eau par la combustion de l'hydrogène de la matière organique aux dépens de l'oxygène de l'acide nitrique, et la chaleur dégagée dans la substitution de AzO^4 à H.

Comme la chaleur dégagée dans la réduction de l'acide nitrique par l'hydrogène libre était inconnue, les auteurs l'ont déterminée.

La chaleur de combustion de l'hydrogène aux dépens de l'acide nitrique sera exprimée par 34460 calories diminuées du nombre de calories que dégage l'acide hypoazotique en se combinant à l'oxygène et à l'eau pour former l'acide azotique dans l'état de concentration où se trouverait l'acide soumis à la réduction.

Pour faire cette dernière détermination, on place dans la moufle du calorimètre de Favre et Silbermann un tube de verre mince, scellé à la lampe et contenant de l'oxygène, une petite quantité d'eau et une ampoule très-fragile remplie d'un poids connu d'acide hypoazotique. On détermine, par une secousse, la rupture de l'ampoule, et, quand la coloration qui s'est formée a disparu, on casse la pointe effilée du tube et on y introduit une nouvelle quantité d'eau placée d'avance dans le moufle voisin. L'acide nitrique produit était dissous dans 100 fois son poids d'eau, et l'acide nitreux qui l'accompagne était assez dilué pour ne pas se décomposer dans le temps très-court qui s'écoule entre la détermination calorimétrique et le dosage par le permanganate de potasse.

Les données sur la chaleur de constitution de l'acide azoteux étant incertaines, on a éliminé l'influence perturbatrice résultant de sa présence en comparant les nombres obtenus dans les expériences qui présentent les proportions les plus différentes d'acide azoteux.

(1) *Comptes rendus*, t. LXXIII, p. 379.

	Acide azotique.	Acide azoteux.	Chaleur dégagée par 1 équiv. d'acide hypoazotique se changeant en acide azotique et en acide azoteux.
N° 1	91,43	8,57	20370 cal.
N° 2	85,82	14,12	11340
N° 3	81,70	18,30	6365

La quantité de chaleur que dégagerait 1 équiv. d'acide hypoazotique en se transformant uniquement en acide azotique serait égale à 23500 calories. La réduction de ce même acide nitrique par l'hydrogène s'accompagne donc d'un dégagement de chaleur égal à $34460 - 23500 = 10960$ cal. par équivalent. La réduction de l'acide au maximum de concentration dégage 17500 calories; celles des acides de densités 1,48, 1,46, 1,43, en donnent 17100, 16900 et 15300. Les effets calorifiques diffèrent donc beaucoup suivant la concentration.

La valeur calorifique de la réduction de l'acide nitrique au degré de concentration employé dans les expériences de substitution, est toujours plus petite que la quantité totale de chaleur observée. — Les produits nitrés substitués ne gardent donc pas, comme le chlorure d'azote, la totalité de la chaleur disponible au moment de la réaction; ils en perdent une fraction qu'on obtient dans chaque cas particulier, en retranchant des phénomènes calorifiques mesurés la chaleur de réduction qui correspond à l'acide nitrique employé.

Produits de substitution.	Chaleur dégagée par 1 équiv. de la matière organique.	Chaleur fournie par la réduction de l'acide nitrique employé.	Chaleur perdue par le composé.
Nitrobenzine	38400	16900	21500
Binitrobenzine	76800	34400	42400
Nitrotoluène	38000	16900	21100
Binitrotoluène	76000	34400	41600
Nitronaphtaline	36500	15200	21300
Binitronaphtaline	73000	32300	40100

La production des éthers nitriques s'accompagne d'un dégagement calorifique moindre :

Ethers nitriques.	Chaleur dégagée par équivalent du corps.	Chaleur dégagée par équivalent d'acide azotique fixé.
Nitroglycérine	19000 cal.	6300 cal.
Coton-poudre	52000	10400
Nitromannite	24500	4080

Les valeurs obtenues dans ce cas mesurent les phénomènes calorifiques qui accompagnent la mise en liberté de 2 équiv. d'eau ou d'un multiple de ce nombre, et leur remplacement par 1 ou plusieurs équivalents d'acide azotique monohydraté.

**Recherches thermochimiques sur la série du cyanogène,
par M. BERTHELOT (1).**

1. ACIDE CYANHYDRIQUE. — 1. Un poids connu de cet acide a été décomposé par l'acide chlorhydrique très-concentré. La transformation terminée, on a étendu le mélange avec une grande quantité d'eau et on a mesuré la nouvelle quantité de chaleur dégagée. On déduit de là la chaleur dégagée par la réaction :



soit 10,900 calories.

On tire de là la chaleur de formation de l'acide cyanhydrique par les éléments,



2. Le même acide, en présence d'une grande quantité d'eau, dégage environ + 400. La formation de l'acide dissous absorbe donc — 37300.

3. La chaleur de vaporisation de cet acide est de 5700 pour CyH. La formation de l'acide gazeux, à partir des éléments, absorbe donc — 43400 calories.

4. On déduit de là :

Chaleur de combustion de l'acide cyanhydrique liquide + 166000
+ 172000

5. En résumé, l'acide cyanhydrique est formé, à partir des éléments, avec absorption de chaleur : anomalie générale pour les combinaisons du carbone.

6. Les corps formés avec absorption de chaleur depuis leurs éléments sont particulièrement aptes à éprouver des condensations et des transformations polymériques.

7. L'union directe du cyanogène avec l'hydrogène absorberait 2400 cal. pour 1 équivalent, aussi n'a-t-elle pas lieu directement, tandis que l'hydrogène s'unit directement au chlore, au brome et à l'iode.

La formation directe se fait d'autant plus difficilement que la chaleur dégagée est moins forte.

8. L'acide cyanhydrique se forme directement par l'union de l'acétylène et de l'hydrogène, et cependant cette union a lieu avec absorption de 42000 calories ; mais elle s'effectue sous l'influence de l'étincelle et des travaux particuliers accomplis par le courant électrique.

(1) *Comptes rendus*, t. LXXIII, p. 448.

9. La formation de l'acide cyanhydrique au moyen du formiate d'ammoniaque absorberait 13400 cal. si elle pouvait avoir lieu à la température ordinaire avec le sel solide. Le sel fondu absorbera près de 36000 cal. en produisant de l'eau et de l'acide cyanhydrique en vapeur.

10. La décomposition de la formiamide $C^2H^3AzO^2$ par l'acide chlorhydrique concentré a dégagé 1400 cal. (chiffre donné sous réserves); résultat duquel on peut conclure encore que la transformation du formiate d'ammoniaque fondu en formiamide et en eau à l'état gazeux doit absorber un nombre voisin de 18000 cal.

11. Réciproquement, la fixation des éléments de l'eau soit sur l'amide, soit sur le nitrile formique en dissolution avec reproduction du sel ammoniacal dissous, dégage 1400 cal. pour l'amide et 10800 pour le nitrile.

II. CYANURE DE POTASSIUM. — CyH en se dissolvant dans 40 fois son poids d'eau dégage 400 cal.

CyH étendu et KO étendue dégagent 2960 c.

CyK pur en se dissolvant dans beaucoup d'eau (1 pour 140) en absorbe 2960.

On déduit de ces nombres que la chaleur dégagée dans la formation du cyanure de potassium depuis ses éléments = + 12200 cal.

2. La formation directe du cyanure de potassium semble avoir lieu en effet à une haute température lorsqu'on fait agir l'azote sur du charbon imprégné de carbonate de potasse.

3. L'union du cyanogène avec le potassium a lieu directement. Cette union dégage 53000 cal.

4. La substitution du chlore au brome vis-à-vis de K dégage 13500 cal.

La substitution du brome à l'iode	id.	12900 »
-----------------------------------	-----	---------

C'est à peu près le même chiffre.

Au contraire, la substitution du chlore au cyanogène donne des résultats divergents. Cette divergence est corrélatrice de la grande différence qui existe entre les chaleurs de dissolution des deux hydrides comme entre leurs chaleurs de combinaison avec la potasse.

5. Il y a très-peu de chaleur dégagée dans l'union de l'acide cyanhydrique avec la potasse; aussi ce cyanure est-il détruit par les acides les plus faibles, même par l'acide carbonique.

6. La production du formiate de potasse par le cyanure de potassium dissous a lieu directement, mais lentement. Elle dégage 8500 cal.

Le même formiate se fait facilement par l'action du cyanure de potassium fondu sur la vapeur. La chaleur dégagée est de 19000 cal.

III. CYANHYDRATE D'AMMONIAQUE. — 1. L'union de HCy avec l'ammoniaque dissoute dégage environ 1300 cal.

La dissolution de ce sel dans 180 p. d'eau absorbe 4400 cal.

2. Il résulte de ces chiffres que l'union du gaz cyanhydrique et du gaz ammoniac, avec production du sel solide, dégage 20500 cal., c'est-à-dire la moitié seulement de la chaleur dégagée dans la formation du chlorhydrate, du bromhydrate et de l'iodhydrate d'ammoniaque.

3. Depuis les éléments on aurait



La formation du chlorhydrate d'ammoniaque dégage 88000 cal.

IV. CYANURE DE MERCURE. — 1. La formation du cyanure de mercure depuis les éléments absorberait environ 41000 cal. Aussi ne se produit-il pas directement.

2. La substitution simple du chlore au cyrogène, avec formation de chlorure de mercure, dégagerait 25000 cal.

V. CYANATE DE POTASSE. — 1. La décomposition du cyanate de potasse par l'acide chlorhydrique dégage 28800 cal.

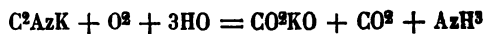
2. La dissolution de ce sel dans 300 p. d'eau absorbe 5200 cal. On déduit de là que la formation du cyanate depuis ses éléments dégage 108400 cal.

3. L'union du cyanure de potassium avec l'oxygène pour former du cyanate dégage dès lors $108400 - 12000 = 96200$ cal. Cette énorme chaleur explique pourquoi le cyanure de potassium offre une si grande tendance à s'oxyder.

Le cyanate de potasse dissous, en se changeant en carbonate de potasse et en carbonate d'ammoniaque dissous, dégage à peu près 23300 cal.

Il se produit 13000 cal. environ pour la transformation du cyanate de potasse fondu et de la vapeur d'eau en carbonate de potasse, acide carbonique gazeux et ammoniaque. Or on sait avec quelle facilité se produit cette réaction.

4. Les chiffres précédents montrent avec quel soin on doit éviter l'intervention de l'oxygène et celle de la vapeur d'eau dans la préparation du cyanure de potassium. Ils expliquent aussi pourquoi ce sel, préparé par voie sèche, renferme de grandes quantités de carbonate de potasse. En effet, la réaction



dégage près de 110000 cal.

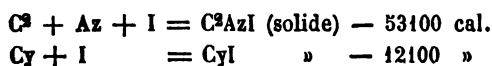
VI. CHLORURE DE CYANOGENE. — 1. Le chlorure de cyanogène, en se changeant en acide carbonique et en chlorures de potassium et d'ammonium sous l'influence de la potasse étendue, dégage 61700 cal.

La chaleur de vaporisation du chlorure de cyanogène est de 8800 calories.

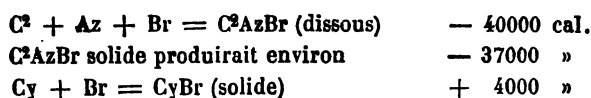
2. On conclut de ces nombres que la production du chlorure de cyanogène gazeux, à partir de ses éléments, absorbe 23300 cal.
 liquide id. id, 14500 »

VII. IODURE DE CYANOGENE. — La réaction de l'iode solide sur le cyanure de potassium dissous dégage 6400 cal.

La dissolution de l'iodure de cyanogène dans 75 p. d'eau absorbe pour CyI 2800 cal. On tire de là :



VIII. BROMURE DE CYANOGENE. — La production de ce corps par l'action du brome sur le cyanure de potassium dissous dégage 35400 cal. Environ; On tire de là :



En résumé, l'union du cyanogène avec le chlore dégage beaucoup de chaleur. Avec le brome, le dégagement est faible ou nul suivant l'état du bromure. Avec l'iode, il y a toujours absorption de chaleur. Aussi s'explique-t-on aisément pourquoi la formation de l'iodure et même celle du bromure n'ont lieu qu'à la condition d'employer le cyanure de potassium, c'est-à-dire de faire intervenir une énergie supplémentaire, celle qui est due à la formation de l'iodure ou du bromure de potassium.

Sur la formation des composés organiques qui dérivent de l'acide azotique, par M. BERTHELOT (1).

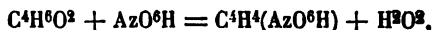
La force explosive des composés nitrocarbonés résulte d'une sorte de combustion interne, et cette force est d'autant plus grande que la combustion développe plus de gaz et plus de chaleur. Or la chaleur dégagée par la combustion sera d'autant plus considérable, toutes choses égales d'ailleurs, que l'union préalable de l'acide azotique avec le principe organique aura dégagé moins de chaleur, c'est-à-dire que

(1) *Comptes rendus*, t. LXXII, p. 260.

l'énergie du système formé par l'acide comburant et le corps combustible aura été moins diminuée pendant la combinaison.

L'auteur a mesuré la chaleur dégagée dans la formation des dérivés azotiques les plus importants, l'éther azotique, la nitroglycérine, la nitromannite, la poudre-coton, l'amidon azotique, les benzines nitrées, binitrées et chloronitrées, l'acide binitrobenzoïque, etc.

Ether nitrique. La formation de ce composé, d'après l'équation



étant rapportée aux corps inscrits dans cette équation et à la température ordinaire, dégage 5800 calories pour 91 grammes d'éther.

L'expérience est fort délicate. Pour le calcul des expériences on a dû tenir compte de l'hydratation préalable de l'acide employé ($AzO^6H, 2/3HO$); de la dissolution dans la liqueur acide de l'eau formée pendant la réaction; enfin, de la dissolution de l'éther azotique.

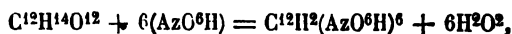
L'auteur a tracé par expérience la courbe des chaleurs d'hydratation de l'acide azotique, et les courbes analogues pour les mélanges de l'acide azotique avec l'acide sulfurique, ainsi que pour l'hydratation de l'acide sulfurique. Ces courbes sont nécessaires pour calculer les effets complexes qui résultent de la soustraction d'une partie de l'acide azotique absorbé par la formation des corps nitrés, et de la production simultanée de l'eau. Enfin, tous les résultats ont été rapportés à l'acide monohydraté pur AzO^6H .

La formation de l'éther azotique au moyen de l'alcool et de l'acide azotique, dégageant 5800 calories ou 6000 en nombre rond, on déduit de ce nombre que la formation du même éther par ses éléments, dégage 65500 cal.; sa combustion par un excès d'oxygène : 295000.

Nitroglycérine. Elle a été préparée dans le calorimètre au moyen de l'acide nitrosulfurique, dans des conditions analogues à celles qu'a décrites M. Champion, dans lesquelles le rendement s'élève aux quatre cinquièmes de la valeur théorique, les oxydations secondaires étant évitées. Sa réaction dégage 13000 cal., soit 4300 par équivalent d'acide fixé.

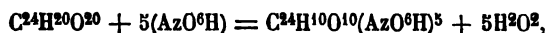
Ce chiffre, plus faible que le précédent, montre que l'acide et la glycérine ont conservé presque toute leur énergie réciproque dans la combinaison; ce qui explique la décomposition si facile de la nitroglycérine et ses effets redoutables.

Nitromannite. Les nombres obtenus conduisent à 21200 calories pour la réaction



soit 3300 calories par équivalent d'acide fixé.

Poudre-coton. Ce corps a été préparé avec l'acide nitrosulfurique. On a arrêté chaque fois l'expérience au bout de vingt minutes et on a pesé la poudre-coton pour avoir le poids d'acide fixé. Il s'est élevé chaque fois à $4\frac{1}{2}$ équivalents. La chaleur dégagée est de 11000 cal. par équivalent d'acide fixé, soit pour la réaction normale :



55000 calories. Ces chiffres l'emportent sur ceux de la nitroglycérine, ce qui explique la stabilité relative plus grande de la poudre-coton.

Amidon azotique. La réaction dégage 12000 calories.

Nitrobenzine. La réaction normale dégage 36200 cal.

Binitrobenzine. La réaction normale dégage 36060 calories, la binitrobenzine étant solide.

La chaleur dégagée est donc proportionnelle au nombre d'équivalents fixés. Cette quantité étant beaucoup plus grande pour ces corps que pour la nitroglycérine, la poudre-coton, etc., on comprend pourquoi l'énergie explosive des derniers composés est plus grande et leur stabilité moindre ; enfin, pourquoi ils se comportent comme des éthers, décomposables par la potasse. La potasse, dont l'union avec l'acide azotique ne dégage que 14000 calories environ, ne peut fournir l'énergie nécessaire pour reconstituer l'acide et la benzine dont l'union a déposé 36000 calories. Ce chiffre est à peu près la quantité de chaleur dégagée dans la réaction de l'hydrogène sur l'acide azotique, l'eau et l'acide azoteux étant liquides. Cette remarque montre que la formation des benzines nitrées peut être assimilée à une oxydation, tandis que la formation de l'éther azotique et de la nitroglycérine représente une simple restitution des éléments de l'acide à ceux de l'eau.

Benzine chloronitrée. La réaction dégage 36000 calories.

Acide nitrobenzoïque. La réaction dégage encore 36000 calories environ. Ce chiffre se retrouve donc à peu près constant dans la nitrification de la benzine et de ses dérivés immédiats (1).

Sur l'influence de la calcination à diverses températures sur la densité et les propriétés thermochimiques de la magnésie,
par M. DITTE (2).

Les densités sont prises dans l'essence de térébenthine. On fait le vide dans le flacon à densité où l'on a introduit la magnésie, puis on y

(1) L'exactitude des résultats obtenus par M. Berthelot vient d'être contestée par M. Thomsen, dans une critique insérée dans les *Berichte der Deutsche chemischen Gesellschaft*, 1871, n° 5. (Réf.)

(2) *Comptes rendus*, t. LXXIII, p. 111, 191 et 271.

laisse rentrer doucement de l'essence de térébenthine dont la densité et la dilatation ont été déterminées au préalable. On fait de nouveau le vide; puis on fait bouillir l'essence et on laisse refroidir sous une cloche. On prend ensuite la densité à 0° et à 100°. Voici les nombres obtenus.

Magnésie calcinée à 350°.

	I	II	Moyenne
Densité à 0°	3,1952	3,1912	3,1932
Densité à 100°	3,0982	3,0962	3,0971
Coeff. de dilat. de 0 à 100. (α).	0,0003134	0,0003075	0,0003104

Cette magnésie a été dissoute dans l'acide sulfurique contenant 262^{gr},7 SO⁴H² par litre. La chaleur dégagée a été déterminée à l'aide du calorimètre à mercure. On a trouvé pour 1 gramme de magnésie

I	II	Moyenne
834,3	831,1	832,8

La magnésie étudiée fait prise avec l'eau, et se convertit en un hydrate pâteux. Au bout de quelques mois l'aspect et la consistance ont peu changé. Séché à 100° ce corps dégage avec l'acide chlorhydrique (192^{gr},5 HCl par litre) 491 cal. 2 par gramme.

Magnésie calcinée à 440°.

	I	II	Moyenne
Densité à 0°	3,2016	3,2012	3,2014
Densité à 100°	3,1269	3,1257	3,1263
α	0,0002388	0,0002415	0,0002402.

Chaleur de dissolution dans l'acide sulfurique pour un gramme :

I	II	Moyenne
922,5	919,1	920,8

La même magnésie s'hydrate et donne au bout de quelques mois une matière assez dure mais fragile; séchée à 100°, elle dégage avec l'acide chlorhydrique 497 cal. 6.

Magnésie calcinée au rouge sombre.

	I	II	Moyenne
Densité à 0°	3,2479	3,2484	3,2482
Densité à 100°	3,1915	3,1902	3,1909
α	0,0001735	0,0001793	0,0001764.

Chaleur de dissolution dans l'acide sulfurique pour un gramme :

I	II	Moyenne
962,3	961,1	961,7.

Cette magnésie donne un hydrate qui, au bout de deux mois, devient très-dur et translucide, semblable au marbre et plus dur que lui (D. à 0° = 2,604).

Chaleur de dissolution dans l'acide chlorhydrique :

I	II	Moyenne
634,8	630,0	632,6.

Magnésie calcinée au rouge-blanc.

	I	II
Densité à 0°	3,5705	3,5692
Densité à 100°	3,5131	"
α	0,0001634	"

Chaleur de dissolution dans l'acide sulfurique, 1004 cal. 7.

Elle ne fait plus prise sous l'eau.

La magnésie dégage donc d'autant plus de chaleur qu'elle a été portée à une plus haute température et qu'elle se dissout plus lentement (1).

Sur l'influence qu'exerce la cristallisation de l'oxyde de cadmium sur la chaleur dégagée pendant sa combinaison, par M. DITTE (2).

L'oxyde a été dissous dans l'acide sulfurique contenant 382^r,5 SO⁴H² par litre. Il a dégagé les quantités de chaleur suivantes mesurées à l'aide du calorimètre à mercure.

Oxyde noir cristallisé, de la calcination du nitrate, par gramme :

I	II	Moyenne
228,8	230,5	229,6.

Oxyde orangé amorphe de la décomposition du carbonate (I et II) ou de la combustion du cadmium (III).

I	II	III	Moyenne
231,3	235,9	234,9	234,1.

(1) M. Marignac a contrôlé les résultats annoncés par M. Ditte et ne les a pas trouvés exacts. D'après ses expériences, le degré de calcination est sans influence sur la quantité de chaleur dégagée par la dissolution de l'oxyde dans un acide. Ainsi, 1 gr. de magnésie, chauffée à 444°, au rouge et au rouge vif, a dégagé 874, 875 et 867 calories, en se dissolvant dans l'acide sulfurique.

De même, l'oxyde de zinc, calciné à diverses températures, a dégagé 261, 266 et 264 calories. Sa calcination a donc été sans influence. (*Archives des Sciences physiques et naturelles*, t. XLII, p. 209.)

(2) *Comptes rendus*, t. LXXIII, p. 272.

Sur la couleur de l'iode et du brome par transmission,
par **M. ANDREWS** (1).

La vapeur d'iode en couches minces transmet les rayons rouges et bleus, mais absorbe les verts. Elle est violette. Si la vapeur est suffisamment dense, elle absorbe aussi le rouge et paraît bleue. La solution d'iode dans CS_2 offre les mêmes particularités. La vapeur de brome chauffée en vase clos, en présence de son liquide, au point où toute la masse perd l'état liquide (au-dessus de son *point critique*), paraît absolument opaque et noire. Le brome liquide se fonce aussi en couleur lorsqu'on le chauffe.

Sur les changements de couleur produits par la chaleur,
par **M. E. HOUSTON** (2).

Passant en revue les changements de couleur que n'accompagne aucune altération et qui se reproduisent en sens inverse lorsque l'on soustrait le corps à l'action de la chaleur, l'auteur arrive à cette loi générale que, dans tous les cas, *l'élévation de température diminue la réfrangibilité de la lumière émise*. Ainsi le réalgar orangé devient rouge, le chromate de plomb jaune devient orangé, l'iode d'argent vert devient jaune et orangé, etc. Inversement, soumis à un grand froid, le chromate de plomb prend une teinte un peu verdâtre, la couleur du sulfure de mercure s'éclaircit, etc.

Sur les spectres des gaz simples,
par **M. J.-A. ÅNGSTRÖM** (3).

L'auteur, contrairement à l'opinion de Plücker et de M. Wüllner, soutient qu'un même gaz, à l'état incandescent, ne peut pas donner plusieurs spectres suivant la température. D'après lui, l'hydrogène n'a qu'un spectre, celui-là même qu'on retrouve dans la lumière du soleil et des étoiles. L'un des spectres, attribué par Plücker à l'hydrogène, serait dû à l'acétylène, et l'autre serait le spectre du soufre. Il en est de même pour l'oxygène, auquel M. Wüllner assigne trois spectres ; l'un d'eux présente la plus grande analogie avec le spectre de l'oxyde de carbone, et l'autre serait le spectre du chlore.

(1) *Chemical News*, t. xxiii, p. 75.

(2) *Chemical News*, t. xxiv, p. 177.

(3) *Comptes rendus*, t. lxxiii, p. 369.

**Sur les spectres du carbone, du bore, du silicium, du titane
et du zirconium,**

par MM. L. TROOST et P. HAUTEFEUILLE (1).

Les auteurs ont examiné le spectre de l'étincelle d'induction dans les chlorures des éléments ci-dessus mentionnés. On a éliminé les raies communes qui appartiennent au chlore. Les autres raies ont été enregistrées. On s'est surtout appliqué à signaler les régions du spectre où elles se présentent avec le plus d'éclat et les limites du spectre visible. La disposition et la perfection du spectroscopie ont permis de noter des raies jusqu'au-delà de P et Q.

La dispersion de l'instrument est définie par les nombres suivants : A, 0,5 ; C, 14 ; D, 30 ; F, 55 ; G, 71 ; H, 82 ; M, 90 ; N, 95 ; P, 102 ; Q, 105.

Voici un résumé des résultats :

	Commencement du spectre	1 ^{er} Maximum	2 ^e Maximum	3 ^e Maximum	Fin du spectre
Carbone	18	37—38	51—52	72—76	105
Bore	20	44—45	52—52,5	69,5—70,5	115
Silicium	21	49—50	59—60	76—78	120
Titane	21	59—62	84,5—85	100—101,5	130
Zirconium	22	82—87	102—105	133—135	135

En allant du carbone au zirconium on voit donc la fin du spectre atteindre les refrangibilités de plus en plus fortes, les maxima lumineux qui sont au nombre de trois marchent aussi vers le violet.

**Sur les spectres de métalloïdes des familles du soufre, du chlore
et de l'azote, par M. DITTE (2).**

Voici les résultats obtenus par M. Ditte avec l'instrument et le mode opératoire décrits dans la note précédente.

	Commencement du spectre	1 ^{er} Maximum	2 ^e Maximum	3 ^e Maximum	Fin du spectre
Soufre	22	34—35	58—59	»	120
Sélénium	19	40—41	67—68	»	125
Tellure	18	74—75	104—105	»	146
Azote	21	27	56—58	76—78	116
Phosphore	21	29,5	60	79—81	127
Arsenic	19	31	69—71	89—91	127
Antimoine	17,5	33	74—75	102—106	138
Étain	12	35—37	80—84	113—115	138
Chlore	13	42—43	49—51	»	122
Brome	17	64	69—71	»	125
Iode	19	92,5—94	97—102	»	132
Fluor	20	20	57	»	114

(1) *Comptes rendus*, t. LXXIII, p. 620.

(2) *Comptes rendus*, t. LXXIII, p. 623 et 738.

La comparaison de ces chiffres confirme pour ces familles de méta-loïdes la marche des spectres et de leur maxima lumineux vers l'ultra-violet à mesure que le caractère métallique des éléments se développe.

CHIMIE MINÉRALE.

Sur les acides azoteux et hypoazotique, par M. C.-W. HASENBACH (1).

D'après Nylander (2), les vapeurs qui se produisent par l'action de l'acide azotique sur l'acide arsénieux ne sont pas de l'acide azoteux, mais de l'acide hypoazotique. Le liquide bleu qui se produit par la condensation de ces vapeurs fournirait à la distillation fractionnée un liquide bouillant à 12°, ayant la composition et la densité des vapeurs du peroxyde d'azote, dont il constituerait un isomère. L'auteur a voulu répéter les expériences de Nylander.

En traitant de l'anhydride arsénieux par de l'acide azotique de 1,33 de densité, en employant un appareil exclusivement en verre, et en desséchant les vapeurs par du sulfate de cuivre anhydre, il a obtenu un liquide bleu commençant à bouillir à 2° et fournissant une portion notable de 10 à 13°, puis du peroxyde d'azote à 22°. La portion passant de 10 à 13° possède en effet la composition AzO^2 et la densité de vapeur correspondante, 2,177, prise à 100° (théorie = 2,061). Mais une recherche plus approfondie a fait voir que ce composé n'est qu'un mélange de beaucoup de peroxyde d'azote avec de l'acide azoteux : par la distillation, il se dégage toujours du bioxyde d'azote et il se produit du peroxyde bouillant à 22°.

L'action de l'acide azotique de 1,38 à 1,40 de densité sur l'anhydride arsénieux fournit un très-bon procédé de préparation du peroxyde d'azote. Le liquide vert foncé qu'on obtient dans le récipient est un mélange de AzO^2 et Az^2O^3 ; ce dernier ne peut guère être séparé par distillation fractionnée, mais on s'en débarrasse aisément en faisant passer dans le liquide un courant d'oxygène ou d'air qui le transforme en AzO^2 . L'auteur a fait sur ce corps quelques recherches dont voici le résumé :

(1) *Journal für praktische Chemie*, nouv. sér., t. IV, p. 1 (1871), n° 11.

(2) *Zeitschrift für Chemie*, (1866) p. 66.

L'existence d'un isomère de AzO^2 , annoncée par Nylander, n'est pas fondée : il se forme soit du peroxyde d'azote, soit un mélange de ce corps avec de l'anhydride azoteux.

Le peroxyde d'azote s'unit au bioxyde en donnant de l'anhydride azoteux mélangé de beaucoup de AzO^2 si l'on opère à basse température (Peligot), mais peu si l'on opère à une température plus élevée (l'auteur ne la précise pas); il se forme de l'anhydride azoteux pur, d'un bleu foncé à la température ordinaire, bleu indigo à -10° . Il commence à bouillir à $+2^\circ$ en donnant du bioxyde d'azote.

A une température élevée le chlorure s'unit à AzO^2 et donne le chlorure d'azotyle AzO^2Cl .

Le bromure d'azotyle, préparé de même, n'a pas été obtenu pur, car il se décompose par l'ébullition.

L'iode ne s'unit pas à AzO^2 à une température élevée.

Le cyanogène produit une combinaison très-explosive, peut-être le cyanure d'azotyle AzO^2CAz .

Ces combinaisons n'ont pas lieu à froid, ou seulement en très-petite quantité.

L'anhydride azoteux s'unit à la température ordinaire à l'oxygène, pour donner du peroxyde d'azote.

Les anhydrides sulfureux et carbonique s'unissent à AzO^2 à une basse température. Les combinaisons produites n'ont pas été examinées.

La molécule du peroxyde d'azote liquide est AzO^2 ; sa vapeur à 100° est au contraire AzO^2 . Tous les faits observés par l'auteur viennent à l'appui de cette manière de voir.

Le peroxyde d'azote n'agit pas directement sur la benzine; mais en présence d'acide sulfurique, il se forme facilement de la nitrobenzine.

Sur un nouvel oxychlorure de phosphore,
par MM. A. GEUTHER et A. MICHAELIS (1).

On ne connaissait jusqu'à présent que l'oxychlorure POCl^3 correspondant à l'acide phosphorique ordinaire (2). Les auteurs ont obtenu

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 766 (1871), n° 14.

(2) A l'occasion de cette note, M. G. Gustavson mentionne la formation du chlorure métaphosphorique PO^2Cl , qu'il a obtenu par l'action à 200° de l'anhydride phosphorique sur l'oxychlorure de phosphore :

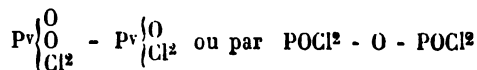


C'est une masse sirupeuse transparente. *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 853 (1871), n° 15.

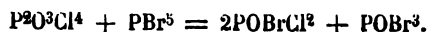
celui qui correspond à l'acide pyrophosphorique $P^2O^3Cl^4$, par l'action du peroxyde d'azote en vapeurs (20^{gr}), sur le trichlorure de phosphore (100^{gr}), placé dans un mélange réfrigérant. Il se dégage des gaz, dont une partie formée de $AzOCl$ peut être condensée; le reste est formé d'azote et de bioxyde d'azote. Le trichlorure de phosphore se colore en rouge, parce qu'il retient du chlorure de nitrosyle; en même temps il s'en sépare de l'anhydride phosphorique. Après qu'on a fait passer tout le peroxyde d'azote, on retire le chlorure du mélange réfrigérant, on le chauffe légèrement pour expulser le chlorure d'azotyle, puis on le rectifie. Après que l'excès de trichlorure a distillé, ainsi que l'oxychlorure de phosphore ordinaire, le thermomètre monte rapidement à 200° . Le nouvel oxychlorure distille entre 200 et 230° . On a ainsi obtenu, avec 350^{gr} de trichlorure de phosphore, 232^{gr} d'oxychlorure $POCl^3$ et 40^{gr} , soit 11% , de chlorure pyrophosphorique.

On peut remplacer le peroxyde d'azote, dans cette préparation, par l'acide azoteux obtenu par l'action de l'acide azotique (180^{gr}) sur l'amidon (30^{gr}).

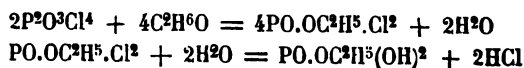
Le chlorure pyrophosphorique $P^2O^3Cl^4$ distille de 210 à 215° . C'est un liquide incolore, qui à chaque distillation se décompose en partie suivant l'équation $3P^2O^3Cl^4 = 4POCl^3 + P^2O^5$. Il fume à l'air et charbonne le liège, à la manière de l'anhydride sulfurique. Sa densité à $+7^{\circ}$ est égale à $1,58$. Il se décompose immédiatement au contact de l'eau, en donnant de l'acide phosphorique ordinaire. Sa formule rationnelle peut être exprimée par



c'est-à-dire qu'il représente les deux groupes monovalents $POCl^2$ liés par un atome d'oxygène. Le perchlorure de phosphore le transforme en oxychlorure ordinaire : $P^2O^3Cl^4 + PCl^5 = 3POCl^3$; le perbromure de phosphore, en oxybromure et oxychlorobromure



Avec l'alcool, il donne du chlorure éthyle-phosphorique qui est en partie décomposé par l'eau formée en même temps :



En général, lorsque l'oxygène qui unit les deux groupes $PO.Cl^2$ est remplacé par un radical monoatomique, on arrive à des dérivés de l'acide phosphorique ordinaire.

Sur la cristallisation de l'oxychlorure et de l'oxybromochlorure de phosphore,

par **MM. A. GEUTHER** et **A. MICHAELIS** (1).

On pouvait espérer obtenir le chlorure pyrophosphorique d'après l'équation $3P_2O_5 + 4PCl_5 = 5P_2O_3Cl_4$; mais cette réaction ne se produit pas, ni à chaud ni à froid. En cherchant à la réaliser à une basse température, les auteurs obtinrent des lamelles cristallines incolores, fusibles peu au-dessus de 0° et se reformant par un nouveau refroidissement, de manière à occuper tout le liquide. Ces cristaux sont de l'oxychlorure de phosphore ordinaire. Si l'on refroidit cet oxychlorure pur à -10°, il reste liquide; mais si on vient à le toucher avec une baguette de verre, il se prend en une masse cristalline, formée de lamelles ou d'aiguilles, fusibles de nouveau à -1°,5. Au contact de la glace ou de la solution froide de sel marin, ces cristaux ne se décomposent que lentement. Un fragment de ces cristaux suffit pour faire solidifier de l'oxychlorure refroidi à -2°.

L'oxychlorobromure de phosphore, qu'on ne connaissait également qu'à l'état liquide, cristallise de même au-dessous de 0° en lamelles qui ne fondent qu'à +11° et qui paraissent être isomorphes avec l'oxybromure et avec l'oxychlorure de phosphore.

Sur le sulfobromure de phosphore, par M. A. MICHAELIS (2).

Dans l'action du brome sur le trisulfure de phosphore, l'auteur a obtenu, entre autres produits, du sulfobromure de phosphore.

Ce composé, PBr^3S , a été décrit par Baudrimont comme une masse compacte jaune, à odeur repoussante. D'après l'auteur, c'est un corps cristallisant comme le bromure de phosphore en beaux octaèdres jaunes, d'une odeur aromatique irritante, fusible à 35°.

Il reste facilement en surfusion, état qui cesse au contact d'un corps froid. Il ne distille pas sans décomposition. Il est soluble dans l'éther, le sulfure de carbone, le trichlorure et le tribromure de phosphore. L'eau ne le décompose que lentement, en donnant du soufre, de l'hydrogène sulfuré, de l'acide phosphoreux et de l'acide phosphorique. (Le sulfochlorure est également peu décomposable par l'eau et il distille en partie avec la vapeur d'eau.)

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 769 (1871), n° 14.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 777 (1871), n° 14.

L'ammoniaque le décompose lentement à froid, comme l'eau. Il se décompose avec le perchlorure de phosphore suivant l'équation



Si on veut le préparer d'après le procédé de Baudrimont, par l'action de H^2S sur PBr^5 , il faut le purifier par des lavages réitérés à l'eau et par dissolution dans le sulfure de carbone, d'où il cristallise par l'évaporation, après dessiccation par le chlorure de calcium.

Sur le sulfochlorure de phosphore, par M. THORPE (1).

La meilleure manière de préparer le corps $\text{P}^3\text{S}^3\text{Cl}^3$ consiste à mélanger le sulfure P^2S^5 avec 3PCl^5 . A 150° , en quelques minutes la combinaison a lieu ; il se forme un liquide incolore, bouillant à 126° sous la pression de 0,77, présentant une odeur très-irritante, mais aromatique lorsque la vapeur est très-étendue, et rappelant alors celle des framboises. L'oxychlorure POCl^3 traité à une haute température par le zinc métallique, loin de perdre du chlore comme le composé correspondant du vanadium, a seulement perdu de l'oxygène et donné du trichlorure mêlé à son équivalent d'oxychlorure non décomposé.

**Sur l'existence du bichlorure de soufre,
par MM. J. DALZIEL et THORPE (2).**

Carius attribue au liquide produit par l'action du chlore sur S^2Cl^3 une composition variable, indiquant un mélange de S^2Cl^3 avec S^2Cl^4 . Les auteurs ont repris les expériences de MM. Dumas, Hübner, etc., et sont tombés exactement sur les nombres correspondant à la formule connue S^2Cl^3 .

**Sur un procédé de préparation de l'acide sulfhydrique,
par M. GALLETTY (3).**

L'auteur chauffe, un peu au-dessus du point de fusion du soufre, un mélange de soufre et de paraffine (parties égales ou excès de soufre). Le courant de gaz est très-constant et cesse lorsqu'on retire le feu.

(1) *Chemical News*, t. xxiv, p. 135.

(2) *Chemical News*, t. xxiv, p. 159.

(3) *Chemical News*, t. xxiv, p. 162.

Température de décomposition de l'hydrogène sulfuré,
par M. J. MYERS (1).

D'après les traités de chimie, l'hydrogène sulfuré n'est décomposé qu'au rouge; l'auteur a trouvé, au contraire, que ce gaz se décompose déjà à 400° et que cette décomposition est très-considérable à la température d'ébullition du soufre.

Sur le pouvoir absorbant du phosphore rouge,
par M. F. SESTINI (2).

Le phosphore rouge possède un pouvoir absorbant comparable à celui du charbon. Celui qui reste comme résidu dans la préparation de l'iodure d'éthyle retient énergiquement de l'iode (3 à 4 %), même lorsqu'on l'a traité un grand nombre de fois par l'éther. Si on le lave au sulfure de carbone, il se charge d'un peu de soufre. Cet iode peut être enlevé par la potasse caustique. Du sulfure de carbone, coloré par de l'iode, se décolore par l'agitation avec du phosphore rouge.

Une solution étherée de rouge d'aniline est décolorée par l'agitation avec du phosphore rouge, et la matière colorante peut de nouveau être enlevée à ce dernier par un traitement à l'alcool.

Action de l'acide sulfureux sur les phosphates et les combinaisons analogues, par M. B.-W. GERLAND (3).

Nous nous bornerons à extraire du Mémoire très-circonstancié de l'auteur les conclusions qu'il en tire lui-même.

1. L'acide sulfureux aqueux agit sur un grand nombre de phosphates en les dissolvant, même lorsque le sulfate correspondant est insoluble ou peu soluble. Les phosphates basiques se combinent dans ce cas à 4 ou 6 molécules, et les phosphates neutres à 2 molécules SO_2 . Par l'expulsion de SO_2 , les phosphates primitifs sont régénérés.

Pour ce qui concerne le phosphate tricalcique, nous renvoyons à la note déjà publiée dans ce recueil (4).

Les solutions des phosphates dans l'acide sulfureux retiennent ce dernier beaucoup plus énergiquement que sa solution aqueuse.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLIX, p. 124. Juillet 1871.

(2) *Gazzetta chimica italiana*, t. 1, p. 313. — *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 756 (1871), n° 13.

(3) *Journal für praktische Chemie*, nouv. sér., t. IV, p. 97 (1871), n° 13.

(4) *Bulletin de la Société chimique*, t. XIV, p. 37.

Les phosphates de magnésium, basique et neutre, et le phosphate ammoniaco-magnésien, se dissolvent facilement dans une solution aqueuse d'acide sulfureux; les deux premiers sans décomposition, le troisième en laissant du phosphate neutre de magnésie, s'il a été employé en excès. Ces solutions peuvent fournir des combinaisons cristallisées.

Les phosphates de manganèse se comportent comme ceux de magnésie. Les solutions sulfureuses fournissent dans le vide des cristaux qui sont généralement du phosphate neutre de manganèse. Par l'ébullition, au contraire, il se dépose du phosphate basique cristallin.

Le phosphate de cuivre est dissous en petite quantité par l'acide sulfureux. La solution laisse déposer à la température ordinaire des cristaux de sulfite cuproso-cuivrique, et par l'ébullition, un phosphate de cuivre ayant probablement la composition primitive.

Le phosphate d'urane n'est dissous qu'en petite quantité et se dépose de nouveau de la solution sans être modifié.

Les cristaux de phosphate trisodique absorbent l'acide sulfureux en quantité suffisante pour transformer tout le sodium en bisulfite; ils tombent en déliquescence. L'alcool précipite de la solution du phosphate acide de sodium. La solution concentrée, telle qu'on l'obtient en faisant absorber SO_2 par le sel cristallisé, se sépare par le repos en deux couches bien distinctes, qui se mélangent de nouveau par l'agitation. Par l'ébullition, on ne chasse qu'un peu moins des $\frac{4}{5}$ de l'acide sulfureux absorbé.

2. L'acide sulfureux est sans action sur les phosphates bismuthique, stanneux, stannique et métastannique.

3. L'acide sulfureux agit sur quelques phosphates en les décomposant à la manière des acides forts, produisant des sulfites et de l'acide phosphorique libre. Cette action a été observée sur les phosphates d'argent, de plomb et de baryum.

4. L'arsénite et l'arséniate de calcium, ainsi que le vanadate de cuivre, se comportent comme les phosphates de la première série; ils se dissolvent dans la solution d'acide sulfureux. La solution d'arsénite de calcium laisse déposer par l'ébullition du sulfite de calcium; celle d'arséniate abandonne lentement du sulfate de calcium, formé aux dépens de l'oxygène de l'acide arsénique. Enfin, la solution de vanadate de cuivre donne, par l'ébullition, des lamelles métalliques paraissant être du vanadite-sulfite de cuivre.

5. L'acide sulfureux ne dissout que des traces d'oxalate de calcium, et ce sel n'éprouve pas de décomposition.

**Sur les amalgames de potassium et de sodium,
par MM. C. KRAUT et O. POPP (1).**

Lorsqu'on introduit de l'amalgame de sodium, à 3 % de sodium, dans une solution aqueuse de potasse ou de carbonate de potasse, on rencontre, après plusieurs jours, dans le mercure qui s'est séparé, des cristaux volumineux d'amalgame de potassium; ce sont des cubes et des dodécaèdres rhomboïdaux. La composition de cet amalgame varie avec la concentration de la solution et la durée du contact. Voici la composition de divers échantillons :

	1	2	3	4	5
Hg	98,044	98,240	98,250	98,420	98,370
K	0,934	1,388	1,469	1,310	1,560
Na	0,641	0,132	0,084	0,119	0,036

- 1) Déposé après 24 heures d'une solution chaude à 5 % de CO_3K^2 .
 2) — 48 — — 10 % — —
 3) — 10 jours — 10 % — —
 4) — 48 heures — 10 % de potasse.
 5) Obtenu accidentellement.

Les auteurs pensent que le sodium y est simplement mélangé à l'état d'amalgame $\text{Na}^2\text{Hg}^{12}$; si l'on déduit ce dernier de la composition totale, on trouve pour l'amalgame de potassium cristallisé K^2Hg^{24} .

Si l'on remplace le carbonate potassique par du carbonate sodique, il se dépose de longues aiguilles d'un amalgame dont la composition correspond à peu près à la formule $\text{Na}^2\text{Hg}^{12}$.

**Nouvelles contributions à l'histoire du carbone,
par M. BERTHELOT (2).**

I. Carbons de la météorite de Cranbourne. — Cette météorite, étudiée par M. Maskelyne, contient une matière charbonneuse amorphe.

Ce carbone amorphe a été traité par l'acide nitrique seul pour en séparer de la pyrite, puis par un mélange d'acide nitrique fumant et de chlorate de potasse. Après deux traitements, on a obtenu un oxyde graphitique verdâtre, identique avec l'oxyde du graphite cristallisé de la fonte, mais distinct de la plombagine.

En conséquence, le carbone de cette météorite doit être envisagé comme du carbone dissous par le fer en fusion. Il a dû prendre naissance sous l'influence d'une température très-élevée. On pourrait encore attribuer sa formation et son association avec la pyrite à la

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLIX, p. 188. Août 1871.

(2) *Comptes rendus*, t. LXXXI, p. 494.

Les phosphates de magnésium, basique et neutre, et le phosphate ammoniaco-magnésien, se dissolvent facilement dans une solution aqueuse d'acide sulfureux; les deux premiers sans décomposition, le troisième en laissant du phosphate neutre de magnésie, s'il a été employé en excès. Ces solutions peuvent fournir des combinaisons cristallisées.

Les phosphates de manganèse se comportent comme ceux de magnésie. Les solutions sulfureuses fournissent dans le vide des cristaux qui sont généralement du phosphate neutre de manganèse. Par l'ébullition, au contraire, il se dépose du phosphate basique cristallin.

Le phosphate de cuivre est dissous en petite quantité par l'acide sulfureux. La solution laisse déposer à la température ordinaire des cristaux de sulfite cuproso-cuivrique, et par l'ébullition, un phosphate de cuivre ayant probablement la composition primitive.

Le phosphate d'urane n'est dissous qu'en petite quantité et se dépose de nouveau de la solution sans être modifié.

Les cristaux de phosphate trisodique absorbent l'acide sulfureux en quantité suffisante pour transformer tout le sodium en bisulfite; ils tombent en déliquescence. L'alcool précipite de la solution du phosphate acide de sodium. La solution concentrée, telle qu'on l'obtient en faisant absorber SO_2 par le sel cristallisé, se sépare par le repos en deux couches bien distinctes, qui se mélangent de nouveau par l'agitation. Par l'ébullition, on ne chasse qu'un peu moins des $\frac{4}{5}$ de l'acide sulfureux absorbé.

2. L'acide sulfureux est sans action sur les phosphates bismuthique, stanneux, stannique et métastannique.

3. L'acide sulfureux agit sur quelques phosphates en les décomposant à la manière des acides forts, produisant des sulfites et de l'acide phosphorique libre. Cette action a été observée sur les phosphates d'argent, de plomb et de baryum.

4. L'arsénite et l'arséniate de calcium, ainsi que le vanadate de cuivre, se comportent comme les phosphates de la première série; ils se dissolvent dans la solution d'acide sulfureux. La solution d'arsénite de calcium laisse déposer par l'ébullition du sulfite de calcium; celle d'arséniate abandonne lentement du sulfate de calcium, formé aux dépens de l'oxygène de l'acide arsénique. Enfin, la solution de vanadate de cuivre donne, par l'ébullition, des lamelles métalliques paraissant être du vanadite-sulfite de cuivre.

5. L'acide sulfureux ne dissout que des traces d'oxalate de calcium, et ce sel n'éprouve pas de décomposition.

Sur les amalgames de potassium et de sodium,
par MM. C. KRAUT et O. POPP (1).

Lorsqu'on introduit de l'amalgame de sodium, à 3 % de sodium, dans une solution aqueuse de potasse ou de carbonate de potasse, on rencontre, après plusieurs jours, dans le mercure qui s'est séparé, des cristaux volumineux d'amalgame de potassium; ce sont des cubes et des dodécaèdres rhomboïdaux. La composition de cet amalgame varie avec la concentration de la solution et la durée du contact. Voici la composition de divers échantillons :

	1	2	3	4	5
Hg	98,044	98,240	98,250	98,420	98,370
K	0,934	1,388	1,469	1,310	1,560
Na	0,611	0,132	0,084	0,119	0,036

- 1) Déposé après 24 heures d'une solution chaude à 5 % de CO_3K^2 .
 2) — 48 — — 10 % —
 3) — 10 jours — 10 % —
 4) — 48 heures — 10 % de potasse.
 5) Obtenu accidentellement.

Les auteurs pensent que le sodium y est simplement mélangé à l'état d'amalgame $\text{Na}^2\text{Hg}^{12}$; si l'on déduit ce dernier de la composition totale, on trouve pour l'amalgame de potassium cristallisé K^2Hg^{24} .

Si l'on remplace le carbonate potassique par du carbonate sodique, il se dépose de longues aiguilles d'un amalgame dont la composition correspond à peu près à la formule $\text{Na}^2\text{Hg}^{12}$.

Nouvelles contributions à l'histoire du carbone,
par M. BERTHELOT (2).

1. *Carbone de la météorite de Cranbourne.* — Cette météorite, étudiée par M. Maskelyne, contient une matière charbonneuse amorphe.

Ce carbone amorphe a été traité par l'acide nitrique seul pour en séparer de la pyrite, puis par un mélange d'acide nitrique fumant et de chlorate de potasse. Après deux traitements, on a obtenu un oxyde graphitique verdâtre, identique avec l'oxyde du graphite cristallisé de la fonte, mais distinct de la plombagine.

En conséquence, le carbone de cette météorite doit être envisagé comme du carbone dissous par le fer en fusion. Il a dû prendre naissance sous l'influence d'une température très-élevée. On pourrait encore attribuer sa formation et son association avec la pyrite à la

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLIX, p. 188. Août 1871.

(2) *Comptes rendus*, t. LXXIII, p. 494.

réaction du sulfure de carbone sur le fer incandescent, attendu que le sulfure de carbone fournit précisément du graphite amorphe dans sa décomposition.

II. *Carbone de l'oxyde de carbone décomposé par le fer.* — Ce carbone amorphe, obtenu par M. Gruner dans l'action de l'oxyde de carbone sur un mélange de fer et d'oxyde de fer, soumis à l'action de l'acide nitrique et du chlorate de potasse, s'est dissous à peu près complètement à la suite de traitements réitérés, et à la façon du carbone combiné dans le fer et le manganèse. Il a laissé de même une trace d'oxyde graphitique.

Recherches sur l'action des substances qui aident à la décomposition du chlorate de potasse, par **M. E. BAUDRIMONT** (1).

Le chlorate de potasse est un composé véritablement endothermique. Sa décomposition en chlorure de potassium et en oxygène par certains oxydes est due à un simple effet de contact.

Le phénomène d'incandescence produit est dû à la brusque expulsion de son calorique de formation.

Le chlorate de potasse, en présence de l'oxyde de cuivre ou du bioxyde de manganèse, possède la propriété de se liquéfier au-dessous de la température de son point de fusion.

Sur les combinaisons sulfurées, par **M. E. DRECHSEL** (2).

On n'est pas fixé sur la constitution des polysulfures alcalins. La formule $K-S-S-S-S-S-K$, que donne M. Frankland au pentasulfure de potassium, ne rend pas compte de la diversité de fonction que possèdent les divers atomes de soufre.

L'auteur a préparé ce pentasulfure par voie sèche en chauffant du carbonate de potasse pur, dans un courant de gaz sulfhydrique sec, jusqu'à ce qu'il fût fondu en un liquide homogène; il ajouta ensuite 4 atomes de soufre et continua à faire passer le courant de H^2S . Le persulfure ainsi obtenu forme, après refroidissement, une masse amorphe rouge, très-déliquescence.

On l'obtient, par voie humide en saturant d'hydrogène sulfuré une lessive concentrée de potasse qu'on fait ensuite bouillir avec un excès de soufre, aussi longtemps qu'il y a dégagement de gaz (ce dégagement est très-régulier lorsque le soufre est grossièrement pulvérisé).

(1) *Comptes rendus*, t. LXXIII, p. 254.

(2) *Journal für praktische Chemie*, nouv. sér., t. IV, p. 20 (1871), n° 11.

La solution filtrée laisse déposer par le refroidissement un peu de soufre cristallisé; elle est d'un brun-rouge très-foncé, légèrement alcaline, et n'est pas caustique.

On sait que les acides, même l'acide carbonique, décomposent le pentasulfure de potassium en dégageant H^2S et précipitant du soufre; les sulfures acides (p. ex : CS^2 , Sb^2S^5 , etc.) le décomposent également en précipitant du soufre et en donnant le sulfosel correspondant.

La vapeur d'eau décompose K^2S^5 en fusion, d'après l'équation :



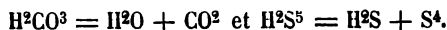
Par l'ébullition avec l'eau, il éprouve une décomposition analogue et donne de l'hyposulfite, sans dépôt de soufre :



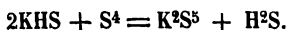
Les solutions aqueuses et alcooliques donnent avec les sels de strychnine un précipité cristallin que l'ébullition décompose en dégageant H^2S , tandis que la strychnine se dissout et qu'il se dépose du soufre.

Le persulfure d'hydrogène préparé à l'aide de K^2S^5 , et que l'auteur envisage comme H^2S^5 , est décomposé par la nitrobenzine, par l'aniline, par la potasse. Traité par une solution alcoolique de sulfhydrate KHS, il donne un dégagement de H^2S et un précipité cristallin jaune qui se dissout par l'addition d'eau; la solution aqueuse renferme K^2S^5 . Enfin, ajouté à une solution sulfocarbonique de strychnine, le persulfure d'hydrogène donne un précipité floconneux rouge qui se dissout à chaud et cristallise par le refroidissement.

La décomposition du persulfure de potassium par les sulfacides conduit à l'envisager comme un sulfosel dans lequel S^4 joue le rôle de radical sulfacide (l'acide étant H^2S^5). La décomposition de H^2S^5 en soufre et H^2S est analogue à la déshydratation de l'acide carbonique :



La réaction, signalée plus haut, de H^2S^5 sur la solution alcoolique de KHS vient à l'appui de cette interprétation; il en est de même de l'action du soufre sur le sulfhydrate de potassium :



Le persulfure K^2S^5 peut être envisagé comme du sulfate K^2SO^4 dont les 4 atomes d'oxygène sont remplacés par du soufre $\text{K}^2\text{S}.\text{S}^4$, de même que l'hyposulfite ou thiosulfate est $\text{K}^2\text{O}.\text{SO}^2\text{S}$. L'auteur admet que le soufre est di-, tétra- ou hexatomique, et il représente les polysulfures, sulfates, sulfites, etc., par les formules

$(S^{VI}O_2)''(OK)^2$	Sulfate de potasse.
$(S^{VI}OS'')''(OK)^2$	Thiosulfate ou hyposulfite.
$(S^{VI}S_2)''(S''K)^2$	Perthiosulfate ou pentasulfure.
$(S^{IV}O)''(OK)^2$	Sulfite.
$(S^{IV}S'')(S''K)^2$	Perthiosulfite ou tétrasulfure.

Quant aux sulfures inférieurs, ils ne renferment que du soufre diatomique : $S''(S''K)^2$; $(S''K)^2$, et $S''K^2$.

Note sur la quantité d'eau de cristallisation de quelques sulfates doubles, par M. H. RHEINEK (1).

D'après les analyses de l'auteur : le sulfate double de fer et d'ammoniaque a pour formule $AzH^4FeS^2O^8 + 5HO$

Le sulfate double de fer et de potassium $KFeS^2O^8 + 5HO$

Le sulfate double de magnésie et d'ammoniaque $MgAzH^4S^2O^8 + 6HO$

Le sulfate double de cuivre et d'ammoniaque $CuAzH^4S^2O^8 + 6HO$

Sur la volatilisation apparente du silicium et du bore, par MM. L. TROOST et P. HAUTEFEUILLE (2).

L'attention des auteurs s'étant portée sur la formation de houpes de silice aux dépens du silicium et de l'oxyde de carbone, ils ont reconnu que des traces de fluorure ou de chlorure sont nécessaires pour produire cette volatilisation apparente de la silice.

Quand on maintient du silicium fondu, dans un tube en porcelaine muni d'un regard en verre à faces parallèles et traversé par un courant d'hydrogène, et que l'on introduit dans le tube une bulle de fluorure de silicium, on voit se produire au delà de la partie occupée par le silicium fondu un nuage de silicium amorphe; le nuage se dépose en anneau, et si l'opération se prolonge, l'anneau, formé d'un lacis de cristaux de silicium, se resserre rapidement de manière à boucher le tube.

Le silicium se comporte donc en présence du fluorure de silicium comme s'il était volatil.

En produisant l'arc voltaïque à l'aide d'une pile de cinquante éléments, entre deux charbons entourés d'une atmosphère de fluorure de silicium, on voit l'arc devenir la base d'une flamme fuligineuse dont l'enveloppe brillante extérieure est formée de silicium incandescent. Il se dépose du silicium amorphe sur les parois du vase dans lequel se

(1) *Dingler's Polyt. Journ.*, t. CCII, p. 268.

(2) *Comptes rendus*, t. LXXIII, p. 448 et 563.

fait l'expérience. La flamme est d'un violet intense. La décharge de la bobine d'induction donne aussi lieu à un dépôt de silicium. On obtient encore ce même dépôt en remplaçant les charbons par deux pointes en silicium fondu. Dans ce dernier cas, on peut constater la formation d'une matière blanche volatile. C'est un sous-fluorure jouissant des mêmes propriétés caractéristiques que le sous-chlorure dont il va être question.

Dans les tubes en porcelaine, comme il est impossible d'éviter complètement la présence de l'oxyde de carbone, avec le silicium, il se dépose de la silice provenant de la réaction de l'oxyde de carbone sur le sous-fluorure, qui se décompose en passant du rouge-blanc au rouge vif.

Le chlorure de silicium peut être aussi employé pour transporter le silicium d'un point à un autre d'un tube chauffé à une température élevée. Une quantité limitée de chlorure suffit pour le transport d'une quantité illimitée de silicium. Le dépôt se forme des deux côtés de la partie chauffée du tube et est composé d'un entrelacement de cristaux à peu près imperméable aux gaz. Les limites de température entre lesquelles le silicium se dépose ainsi en cristaux sont comprises entre 500 et 800°.

Voici maintenant le mécanisme de ce transport. L'action du fluorure et du chlorure consiste dans la formation d'un sous-fluorure et d'un sous-chlorure qui sont très-stables au rouge-blanc, très-stables aussi à la température ordinaire, et qui n'ont de tension de dissociation qu'au rouge vif pour le fluorure et vers 900° pour le chlorure.

Le sous-fluorure peut s'isoler par un refroidissement brusque comme celui dû à l'emploi de l'étincelle d'induction, ou du tube chaud et froid de M. H. Deville.

Quant au sous-chlorure, il s'obtient en faisant passer rapidement le chlorure de silicium sur du silicium fondu; on fait circuler le chlorure à plusieurs reprises dans le tube, en évitant le contact de l'atmosphère. On peut ainsi recueillir une quantité suffisante du produit.

On peut employer également le tube chaud et froid.

Le produit brut renferme beaucoup de dichlorure de silicium, avec une certaine quantité de sous-chlorure et un peu d'oxychlorure produit par l'intervention de l'air. Par des distillations fractionnées, on arrive à isoler un protoclorure et un sesquichlorure de silicium.

Le *sesquichlorure* est un liquide incolore très-moussé; densité à 0° = 1,58. Refroidi dans un mélange réfrigérant, il se solidifie à 15°

en donnant de grandes lames cristallines. Il bout de 146 à 148°. Densité de vapeur = 9,7, ce qui correspond à 4 vol. pour la formule Si^4Cl^6 ($\text{Si} = 14$).

La vapeur de sesquichlorure fortement chauffée au contact de l'air s'enflamme; en vase clos, elle se décompose lentement à 350°.

La tension de dissociation croît rapidement, et vers 440° (soufre en vapeur) la proportion du produit décomposés s'élève, au bout de 24 heures, aux neuf dixièmes environ et reste constante. La décomposition est complète à 800°.

Le sesquichlorure n'est donc stable qu'au-dessous de 360° et au-dessus de 1000° environ. Sa production et sa décomposition expliquent le transport apparent du silicium.

Le sesquichlorure décompose l'eau à froid en présence de l'ammoniaque, avec production de silice et dégagement d'hydrogène.

Avec l'eau pure à zéro, il donne un hydrate de sesquioxyde identique avec celui que MM. Friedel et Ladenburg ont obtenu en décomposant le sesquiodure par l'eau.

Cet oxyde réduit à froid rapidement le permanganate de potasse, et lentement l'acide chromique. Il n'agit à la température ordinaire ni sur le chlorure d'or, ni sur l'acide sélénieux. Lavé et séché dans le vide, il retient seulement des traces des acides chlorhydrique ou sulfurique, lorsqu'il a été mis en contact avec ces corps concentrés. Il retient énergiquement l'acide azotique, même après lavage et dessiccation dans le vide. Il ne l'abandonne que sous l'influence de la chaleur à une température peu inférieure à celle où il se transforme en silice avec ignition.

Le *protochlorure de silicium* est un liquide qui se trouve mélangé avec le sesquichlorure, surtout quand la production de ce dernier est accompagnée de celle d'oxychlorure à équivalent élevé. Il ne résulte pas de la décomposition du sesquichlorure à une température de 250, 350 ou 440°. La température d'ébullition et sa densité de vapeur sont difficiles à fixer, parce qu'il retient énergiquement de petites quantités d'oxychlorure.

La vapeur s'enflamme à l'air au-dessous du rouge sombre. Il décompose l'eau en présence de l'ammoniaque, en dégageant plus d'hydrogène que le sesquichlorure. Au contact de l'eau à 0°, il donne un hydrate qui réduit non-seulement le permanganate et l'acide chromique, mais aussi le chlorure d'or et l'acide sélénieux dissous dans l'eau. Il paraît jouer le rôle de base vis-à-vis des acides énergiques.

Le *sous-fluorure de silicium* prend naissance quand on fait passer un

courant rapide de fluorure de silicium sur du silicium chauffé à une température voisine de celle du ramollissement de la porcelaine. Pour l'isoler, il faut employer le tube chaud et froid. C'est une poussière blanche, ténue, qui décompose l'eau en présence de l'ammoniaque, avec dégagement d'hydrogène. Il donne avec l'eau à zéro un oxyde hydraté qui réduit le permanganate et l'acide chromique, mais non le chlorure d'or ni l'acide sélénieux. C'est donc probablement un sesquifluorure.

Oxychlorures de silicium. Ayant reconnu dans les expériences précédentes la formation, par l'intervention de l'air, d'une certaine quantité de l'oxychlorure $\text{Si}^4\text{O}^2\text{Cl}^6$ signalé par MM. Friedel et Ladenburg, et d'autres oxychlorures, les auteurs ont cherché à préparer ces produits en plus grande proportion. Ils ont fait agir l'oxygène sur le chlorure de silicium et constaté le facile déplacement du chlore par ce gaz dans le chlorure. Ils ne pensent pas que le feldspath de la porcelaine cède une partie de son oxygène, ainsi que l'ont dit MM. Friedel et Ladenburg (1).

Ayant fait passer dans un tube de verre, rempli de fragments de porcelaine et chauffé sur une grille à gaz, un mélange d'oxygène et de vapeur de l'oxychlorure $\text{Si}^4\text{O}^2\text{Cl}^6$, et en ayant soin de ramener le mélange dans le tube à plusieurs reprises, ils ont obtenu finalement un liquide qui, outre l'oxychlorure employé, renfermait tout une série d'oxychlorures de silicium nouveaux.

Le premier de ces composés nouveaux est un liquide mobile, bouillant de 152 à 154°, et dont la composition répond à la formule $\text{Si}^4\text{O}^3\text{Cl}^5$. Sa densité de vapeur, prise à 440°, donne un chiffre qui correspond à 4 vol. de vapeur pour la formule précédente.

Un second produit bout d'une manière à peu près constante vers 200°; l'analyse lui assigne la composition $\text{Si}^4\text{O}^4\text{Cl}^4$, ou un de ses multiples. Sa densité de vapeur prise à 440° a été trouvée = 15,5, ce qui conduit à doubler la formule précédente. Cet oxychlorure donne des produits intéressants, surtout avec l'alcool et avec le gaz ammoniac.

Un troisième oxychlorure est un liquide bouillant vers 300°. Sa composition centésimale répond à la formule $\text{Si}^4\text{O}^3\text{Cl}^3$, ou à l'un de ses multiples. Sa densité de vapeur, égale à 31,2, conduit à quadrupler la formule précédente. La densité théorique est de 28,2 pour $\text{Si}^4\text{O}^{12}\text{Cl}^{12}$ = 4 vol. de vapeur.

(1) Dans nos expériences le feldspath était attaqué, et nous avons trouvé des gouttelettes fondues de chlorures alcalins. Nous admettons néanmoins, ainsi que nous l'avons dit, l'intervention directe de l'oxygène libre. C. F.

Un quatrième oxychlorure liquide, huileux, bout au-dessus de 400°, et devient pâteux au-dessous de zéro. Sa composition centésimale répond à la formule $\text{Si}^4\text{O}^6\text{Cl}^2$ ou à un de ses multiples.

Le dernier est solide et ne fond pas à 440°. Sa composition répond à la formule $\text{Si}^4\text{O}^7\text{Cl}$. Il est soluble dans les composés précédents. Cette dissolution devient opaline dès qu'on la concentre.

Les auteurs signalent encore un produit bouillant aux environs de 125° et dont la composition répond à la formule Si^4OCl^7 .

On a donc la série suivante :

Formule la plus simple.	Formule pour 4 vol.	Point d'ébullition.
Si^4OCl^7 (1)		vers 125°
$\text{Si}^4\text{O}^2\text{Cl}^6$	$\text{Si}^4\text{O}^2\text{Cl}^6$	136 à 139°
$\text{Si}^4\text{O}^3\text{Cl}^5$	$\text{Si}^4\text{O}^3\text{Cl}^5$	152 à 154°
$\text{Si}^4\text{O}^4\text{Cl}^4$	$\text{Si}^8\text{O}^8\text{Cl}^8$	198 à 202°
$\text{Si}^4\text{O}^5\text{Cl}^3$	$\text{Si}^{16}\text{O}^{20}\text{Cl}^{12}$	vers 300°
$\text{Si}^4\text{O}^6\text{Cl}^2$		au-dessus de 400°
$\text{Si}^4\text{O}^7\text{Cl}$		solide à 440°

Oxychlorures de bore, de titane et de zirconium. Le même mode d'action de l'oxygène sur les chlorures fournit des oxychlorures de bore, de titane et de zirconium.

Dans un tube de verre chauffé sur la grille à gaz, l'oxychlorure de zirconium qui se produit le plus facilement est un corps solide, volatil, dont la composition répond à la formule $\text{Zr}^4\text{O}^2\text{Cl}^6$.

L'oxychlorure de titane qui se forme dans ces circonstances est solide, et a pour formule $\text{Ti}^4\text{O}^6\text{Cl}^2$.

Note sur un hexabromure et sur un hexachlorure de silicium,
par M. C. FRIEDEL (2).

A l'occasion des notes résumées plus haut de MM. Troost et Hautefeuille, M. Friedel rappelle qu'il a communiqué en décembre 1869, à la Société chimique, des résultats qu'il a obtenus en faisant réagir sur l'hexaiodure de silicium le brome et le bichlorure de mercure (3).

Le brome versé goutte à goutte, en quantité pesée, sur une proportion correspondante d'hexachlorure de silicium dissous dans le sulfure de carbone, provoque la séparation de l'iode. Lorsqu'on emploie as-

(1) Nous devons faire remarquer que les formules de cette série, dans lesquelles se trouvent des nombres impairs d'atomes d'oxygène ($\text{O}=8$), ne sont pas acceptables. Elles devraient être doublées, ce que ne permet pas la densité de vapeur pour le corps $\text{Si}^4\text{O}^3\text{Cl}^5$, et ce que ne semble guère permettre pour d'autres le peu d'élévation du point d'ébullition. C. F.

(2) *Comptes rendus*, t. LXXIII, p. 497 et 1011.

(3) Ces résultats n'ont reçu de publicité que dans les Rapports de la Société chimique de Berlin.

sex de brome, tout l'iode est éliminé. Après avoir décanté la solution des cristaux d'iode, on l'agite avec du mercure pour enlever l'iode, et l'on filtre en évitant autant que possible l'accès de l'humidité.

On distille ensuite le liquide filtré et celui-ci abandonne un produit solide qui cristallise en lamelles. La forme cristalline n'a pu être déterminée ; mais on a pu constater, à l'aide du microscope polarisant, que les cristaux ont deux axes de double réfraction, ce qui les éloigne de l'hexabromure, lequel est hexagonal.

L'hexabromure est distillable et bout vers 240°. L'hexaiodure, au contraire, se décompose à la distillation en tétraiodure et en un sous-iodure ayant une composition qui correspond à la formule SiI^2 .

Traité par la potasse, l'hexabromure dégage de l'hydrogène. La quantité d'hydrogène correspond à peu près à ce qui est exigé par la formule Si^2Br^6 .

L'hexachlorure de silicium a été obtenu en chauffant doucement de l'hexaiodure avec du bichlorure de mercure. On a employé celui-ci de préférence au chlore, de peur qu'il ne se formât du tétrachlorure par l'action d'un excès de chlore. L'action est vive ; elle commence déjà à froid ; il se forme de l'iodure de mercure et un produit qui distille entre 144 et 148°. Le produit, distillé encore une fois sur le bichlorure de mercure pour lui enlever des traces d'iode, constitue l'hexachlorure de silicium.

Avec la potasse, il dégage la quantité d'hydrogène correspondant à la formule Si^2Cl^6 . Il est incolore, fume à l'air et cristallise à 1°.

L'eau le décompose rapidement, en fournissant un produit qui reste en grande partie dissous dans la solution chlorhydrique formée et que l'ammoniaque précipite sous la forme d'une masse floconneuse, avec dégagement d'hydrogène.

Ce chlorure fournira sans doute l'éther silicique $\text{Si}^2(\text{OC}^2\text{H}^5)^6$ qui n'a pas encore été préparé.

Cet hexachlorure, MM. Friedel et Ladenburg avaient en vain essayé de l'obtenir en opérant comme l'ont fait avec succès MM. Troost et Hautefeuille ; la température à laquelle ils avaient chauffé leurs tubes de porcelaine, un peu inférieure à celle de la fusion du silicium, n'avait pas été suffisante pour sa production. Dans cette série d'expériences, prolongée assez longtemps, ils avaient observé le transport et la cristallisation du silicium, et même l'agglomération de cristaux introduits dans les tubes.

M. Friedel a employé les masses cohérentes de silicium ainsi formées pour tenter de produire par l'action de l'arc voltaïque sur le

silicium, en présence de l'hydrogène, un hydrogène silicé analogue à l'acétylène dont M. Berthelot a réalisé la synthèse par ce procédé. Il ne s'est pas formé de gaz silicé; mais les deux pôles se sont recouverts d'une poussière brune de silicium amorphe volatisée par la chaleur de la pile, ou provenant de la décomposition d'un produit silicique formé. L'auteur a d'ailleurs constaté que l'étincelle d'induction décompose complètement l'hydrogène silicé.

Recherches sur l'acide ferrique, par M. J. de MOLLINS (1).

L'auteur a repris les recherches sur la composition de l'acide ferrique. Le ferrate de potassium, à cause de sa facile décomposition, ne peut servir à l'analyse, pas même à la fixation du rapport de l'oxyde de fer et de l'oxygène combiné faiblement. Le ferrate de baryum est plus approprié à cette détermination. — L'auteur a essayé d'abord d'absorber l'oxygène mis en liberté par la décomposition du ferrate sous l'influence d'un acide, par une dissolution d'acide oxalique ou de sel ferreux. Mais ces expériences n'ont pas donné de résultats satisfaisants, car l'oxygène provenant de la décomposition de l'acide ferrique n'est pas absorbé complètement; une partie se dégage à l'état libre. — La méthode suivante, au contraire, a fourni de bons résultats. On fait agir dans un flacon bouché hermétiquement, sur le ferrate de baryum, un grand excès d'une solution d'iodure de potassium, additionnée d'acide chlorhydrique en quantité très-insuffisante pour la décomposition de l'iodure. Lorsque tout le ferrate est dissous, on ajoute de l'acide chlorhydrique et l'on chauffe le flacon hermétiquement fermé pendant une heure vers 50° ou 60°. Alors on dose dans la liqueur l'iode mis en liberté et le fer.

Si l'acide ferrique a réellement pour formule FeO_3 , sa décomposition par l'iodure de potassium peut être exprimée par l'équation suivante :
 $2\text{BaFeO}_4 + 8\text{KI} + 16\text{HCl} = 2\text{BaCl}_2 + 8\text{KCl} + \text{Fe}_2\text{Cl}_4 + 8\text{H}_2\text{O} + 8\text{I}.$

L'auteur a calculé d'après cette équation la quantité d'oxyde de fer correspondant à l'acide mis en liberté et l'a comparée à l'oxyde de fer trouvé directement. Voici ses chiffres :

Oxyde de fer	{calculé 0,03134 ; 0,0271 ; 0,03998
	{trouvé 0,0337 ; 0,0287 ; 0,0397

La concordance de ces nombres confirme la formule FeO_3 pour l'acide ferrique.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 626 (1871), n° 11.

En décomposant le ferrate de baryum par l'acide nitrique, mesurant l'oxygène dégagé et dosant l'oxyde de fer formé, l'auteur est arrivé au même résultat :

Rapport de l'oxygène dégagé (Calcul 1 : 3,333
à l'oxyde de fer formé (Expérience 1 : 3,304

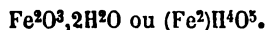
Recherches sur l'hydrate ferrique, par M. E. BRESCHES (1).

L'auteur a étudié l'hydrate de fer précipité d'une solution de chlorure ferrique (densité 1,01) par l'ammoniaque (densité 0,99). Le précipité a été lavé à froid par décantation pendant 6 heures, jeté sur un filtre, comprimé et séché sur l'acide sulfurique. Après 3 mois il ne perdait plus de son poids, et renfermait alors pour 80 parties d'oxyde de fer 4,7875 p. d'eau se dégageant à 100° et 10,8775 d'eau totale. Ces chiffres ne conduisent pas à une formule simple. L'hydrate ferrique préparé de cette manière était déjà en partie modifié ; il était moins soluble dans les acides nitrique et acétique que l'hydrate récemment précipité. — L'auteur a donc essayé de sécher l'hydrate ferrique plus rapidement. Après l'avoir lavé complètement par décantation, il l'a délayé dans l'alcool absolu et il a ajouté de l'éther. Le tout étant jeté sur un filtre, il a continué à laver l'hydrate avec de l'éther jusqu'à déplacement complet de l'eau et de l'alcool. Le produit ainsi préparé forme après l'évaporation spontanée de l'éther une poudre ténue, tandis que l'hydrate ordinaire se dessèche en fragments durs.

Lorsqu'on n'en prépare que de petites quantités (ce qui exige environ 1/2 heure), l'hydrate sec ne diffère guère de l'hydrate récemment précipité. En opérant sur des quantités plus grandes, on obtient des produits légèrement altérés.

Cet hydrate, après avoir séjourné 2 mois sur l'acide sulfurique, perdait à 100°, sur 80 p. d'oxyde ferrique, 9,152 p. d'eau, l'eau totale étant de 18,413 p. Dans une autre expérience on a obtenu 16,004 p. d'eau totale.

De ces chiffres on peut déduire pour l'hydrate séché sur l'acide sulfurique la formule



L'auteur a aussi analysé un hydrate qui était resté pendant 15 mois sous l'eau ; il a trouvé 8,3 p. d'eau totale sur 80 p. d'oxyde ferrique.

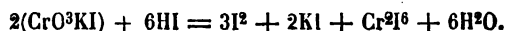
Pour les détails, nous devons renvoyer au mémoire original.

(1) *Journal für praktische Chemie*, nouv. série, t. III, p. 272 (1871), n° 6.

Sur l'iodochromate de potassium, par M. P. GUYOT (1).

Lorsqu'on traite le bichromate de potasse par l'acide iodhydrique incolore, on obtient un sel d'un rouge grenat, cristallisable, renfermant $\text{CrO}_2 \begin{Bmatrix} \text{OK} \\ \text{I} \end{Bmatrix}$. Il est primitivement coloré en brun par de l'iode libre, mais celui-ci se volatilise peu à peu à l'air. Ce sel perd beaucoup d'iode quand on le chauffe. L'eau bouillante le décompose en acide iodhydrique et bichromate.

Lorsqu'on le soumet à une ébullition prolongée avec de l'acide iodhydrique, il produit également de l'iode en même temps que de l'iodure de potassium et de l'iodure de chrome :

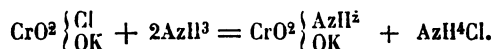


Cette réaction explique la présence de l'iode libre dans l'iodochromate. Pour obtenir ce dernier sel cristallisé, on chauffe peu à peu, sans porter à l'ébullition, le bichromate, finement pulvérisé, avec de l'acide iodhydrique concentré, puis on laisse refroidir.

Sur quelques combinaisons du chrome, par M. J. HEINTZ (2).

Lorsqu'on fait agir du gaz ammoniac sur du chlorochromate de potassium pulvérisé et sec, on obtient un sel qui a pour formule $\text{Cr}^3\text{O}^6(\text{OK})^2$, et qui est insoluble dans l'alcool et cristallisable dans l'eau en lamelles hexagonales, brunes et brillantes.

Si l'on introduit, par petites portions, du chlorochromate de potassium dans de l'éther anhydre traversé par un courant de gaz ammoniac, il y a élévation de température et le sel devient jaune. Après 24 heures de digestion, on décante l'éther, et on reprend le sel par l'eau qui abandonne une poudre insoluble. La solution aqueuse abandonne, par l'évaporation, des prismes d'un rouge grenat, qui constituent l'*amido-chromate* $\text{CrO}_2 \begin{Bmatrix} \text{H}^2\text{Az} \\ \text{OK} \end{Bmatrix}$ formé d'après l'équation



L'eau dissout à froid 13 % de ce sel. La soude concentrée n'en dégage de l'ammoniaque qu'à l'ébullition. Chauffé en vase clos avec de

(1) *Comptes rendus*, t. LXXIII, p. 46.

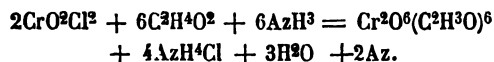
(2) *Journal für praktische Chemie*, nouv. sér., t. IV, p. 58 et 212 (1871), nos 12 et 15.

l'eau, il se dédouble en ammoniaque et en bichromate de potasse; l'acide azoteux le décompose en dégageant de l'azote.

Le composé insoluble formé en même temps paraît renfermer $\text{Cr}^2\text{O}^3\text{H}^2\text{Az}$; il se dissout dans les acides avec une coloration verte; l'eau le dissout sous pression, avec la même couleur.

Action de AzH^3 sur l'acide chlorochromique. — M. Liebig avait déjà étudié cette action en 1851, et pensait que le produit qui se forme est du chrome métallique; plus tard, M. Schroetter envisagea ce produit comme de l'azoture de chrome CrAz .

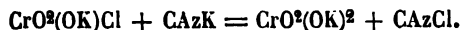
Pour modérer la réaction, l'auteur a fait agir l'ammoniaque mélangé d'air sec sur l'acide chlorochromique refroidi à 0° . Peu à peu la température s'est élevée et il s'est produit une vive incandescence; le résidu était de de l'oxyde de chrome. La réaction est au contraire très-calme lorsqu'on dissout le chlorure dans de l'acide acétique cristallisable, qui est sans action sur lui (Carstanjen); elle a lieu alors suivant l'équation



Enfin, en opérant sur une dissolution de chlorure dans le chloroforme, l'auteur a obtenu un sel brun incristallisable $\text{Cr}^3\text{O}^6(\text{OAzH}^1)^2$, peu soluble dans l'eau. Ainsi, dans aucune de ces circonstances on n'obtient l'amide $\text{CrO}^3\left\{\begin{smallmatrix} \text{AzH}^2 \\ \text{AzH}^2 \end{smallmatrix}\right.$.

Ce sel ammoniacal, et celui de potassium décrit plus haut, correspondent au chlorure chromique $\text{Cr}^3\text{O}^6\text{Cl}^2$, décrit par M. Thorpe.

Lorsqu'on ajoute du chlorochromate de potassium à une solution chaude et concentrée de cyanure de potassium, il se produit du chromate neutre de potassium et il se dégage du *chlorure de cyanogène*, qu'on peut obtenir ainsi avec facilité; le mieux est de mélanger les deux corps en poudre dans un petit ballon et d'arroser le mélange avec un peu d'eau :



Le peroxyde d'azote agit sur le chlorochromate de potassium en produisant du chlorure d'azotyle AzO^2Cl .

Le *bromochromate* $\text{CrO}^2(\text{OK})\text{Br}$ s'obtient sous la forme d'un sel cristallin d'un brun foncé, lorsqu'on ajoute de l'acide bromhydrique concentré à une solution concentrée et bouillante de bichromate de potasse, et qu'on laisse refroidir. Ce sel donne du bromure d'azotyle par l'action du peroxyde d'azote.

L'auteur espère préparer de même l'iodure d'azotyle, encore inconnu, par l'action de AzO^2 sur l'iodochromate de potassium, récemment obtenu par M. Guyot.

Préparation et densité de l'acide chromique,
par M. Em. ZETTNOW (1).

L'acide chromique est difficile à obtenir exempt d'acide sulfurique et de sels. Voici comment opère l'auteur :

On dissout 300^{gr} de bichromate de potasse dans 500 centim. cubes d'eau et 420 centim. cubes d'acide sulfurique; après dix à douze heures, on sépare par décantation les cristaux de bisulfate de potasse; on chauffe la solution vers 90° et on y ajoute 150 centim. cubes d'acide sulfurique, puis assez d'eau pour redissoudre les flocons d'acide chromique qui se sont séparés; ensuite on évapore à pellicule. Après dix à douze heures, on sépare les cristaux rouge-brunâtre d'acide chromique, on évapore derechef et l'on obtient des cristaux plumeux un peu plus grands. Une troisième cristallisation fournit de l'acide chromique en longues aiguilles. Toutes ces portions étant bien égouttées, on les fait sécher sur des briques poreuses. Quand le produit est transformé en une poudre sèche, on le délaye dans 50 centim. cub. d'acide nitrique de 1,46 de densité et on le fait essorer de nouveau sur des briques. Pour chasser les dernières traces d'acide nitrique, on chauffe en bain de sable jusqu'à dessiccation complète. L'auteur a obtenu ainsi 84 à 85 % de la quantité théorique d'acide chromique pur et sec. Les eaux mères sulfuriques, d'une densité de 1,66 environ, servent avantageusement à une nouvelle opération (800^{cc} de ces eaux mères, plus 500^{cc} d'eau, pour 300^{gr} de bichromate).

L'acide chromique pur chauffé avec précaution peut être amené en fusion sans se décomposer. Par le refroidissement, il cristallise; cette cristallisation a lieu à 170-172°, mais en même temps le thermomètre s'élève à 193°.

L'acide chromique cristallisé a pour densité 2,775-2,785; la densité de l'acide fondu est de 2,800. Il se dissout dans l'eau avec une légère élévation de température. La solution saturée renferme 62,23 % d'acide chromique et a pour densité 1,7028. Pour les solutions moins concentrées, voici quelques-unes des densités observées :

Température.	Densité.	Acide %	Température.	Densité.	Acide %
22°	1.3441	37.80	19°	1.1569	19.33
18°6	1.2191	32.59	19°5	1.0957	12.34
20°9	1.2027	31.83	18°	1.0679	8.79

(1) *Poggendorff's Annalen*, t. CLXIII, p. 468 et 474 (1871), n° 7.

Préparation du chrome cristallisé, par M. Em. ZETTNOW (1).

L'auteur utilise pour préparer le chrome, non le chlorure violet, mais le chlorure double de chrome et de potassium, qui s'obtient facilement en évaporant une solution aqueuse des deux sels. Ce sel double est une masse violette, fusible sans décomposition. La présence du chlorure de sodium paraît nuire à sa stabilité.

On ajoute 75 à 80 centim. cubes d'alcool à une solution de 100 grammes de bichromate de potasse dans 300 centim. cubes HCl brut et 150 centim. cubes d'eau. Lorsque la réaction est achevée, on évapore la solution en y ajoutant 160 à 180 grammes de chlorure de potassium, et on dessèche le résidu dans un creuset. On broie la masse violette ainsi obtenue et on la partage en quatre portions égales, à chacune desquelles on ajoute 50 grammes de zinc et que l'on flaconne soigneusement, car ce corps est très-hygrométrique. On introduit l'une des portions dans un creuset de Hesse chauffé au rouge clair; lorsqu'elle est en pleine fusion, on y ajoute la seconde portion, et ainsi de suite. A la fin, on maintient le feu pendant 1/2 à 3/4 d'heure en brassant de temps à autre avec une tige en fer, puis on laisse refroidir lentement. Au fond du creuset se trouve un culot métallique, et la scorie est formée de chlorure de potassium, de chlorure et d'oxyde de chrome. On nettoie le culot métallique, puis on le traite par l'acide nitrique étendu, qui dissout le zinc et laisse le chrome métallique cristallisé. Il se dissout pourtant une portion du chrome, celle qui était combinée au zinc.

Sur un oxychlorure de chrome décrit par M. Zettnow,

par M. E. THORPE (2).

M. Zettnow a décrit un oxychlorure $\text{Cr}^2\text{Cl}^4\text{O} + 4\text{CrO}^3$ obtenu par l'action de l'acide sulfurique sur le chlorochromate $\text{K}^2\text{Cr}^2\text{O}^6\text{Cl}^2$, sous la forme d'une masse amorphe brune, très-hygroscopique. L'auteur a également décrit un oxychlorure ayant les mêmes propriétés et obtenu en chauffant l'oxychlorure ordinaire en tubes scellés. Il regarde ces deux oxychlorures comme identiques et les envisage comme du chlorochromate de chrome $(\text{ClCrO}^2\text{O})^2\text{Cr}$ analogue aux chlorochromates de

(1) *Poggendorff's Annalen*, t. CXLIII, p. 477 (1871), n° 7.

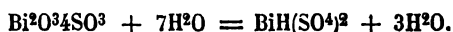
(2) *Poggendorff's Annalen*, t. CXLIV, p. 329 (1871), n° 10.

potassium et de magnésium $(\text{ClCrO}^2.\text{O})^2\text{K}^2$ et $(\text{ClCrO}^2.\text{O})^2\text{Mg}$. La composition en effet est sensiblement la même.

	Anal. de Zettnow.	Anal. de l'auteur.	Formule de Z.	Formule de l'aut.
Cr	47.28	48.91	47.23	48.54
Cl	22.31	21.06	21.42	21.86

Sur les sulfates de bismuth, par M. A. LEIST (1).

M. Heintz a obtenu deux sulfates basiques de bismuth $\text{Bi}^2\text{O}^3.\text{SO}^3$ et $\text{Bi}^2\text{O}^3.2\text{SO}^3 + 3\text{H}^2\text{O}$. Le premier de ces sels a également été obtenu avec $2\text{H}^2\text{O}$. Mais ce savant n'a jamais réussi à obtenir le sulfate neutre, sice n'est combiné au sulfate de potassium $\text{K}^3\text{Bi}(\text{SO}^4)^3$. D'après M. Schultze-Sellack, le sulfate neutre s'obtient en longues aiguilles soyeuses lorsqu'on dissout l'oxyde de bismuth dans l'acide sulfurique moyennement concentré et qu'on évapore. L'auteur a cherché à reproduire ce sel, mais il n'a pu obtenir qu'un sulfate acide et un sulfate basique $\text{Bi}^2\text{O}^3.2\text{SO}^3 + 2\text{H}^2\text{O}$. Le sel acide renfermait



Lavé à l'eau bouillante, il donne un sel basique $4\text{Bi}^2\text{O}^3.3\text{SO}^3 + 15\text{H}^2\text{O}$.

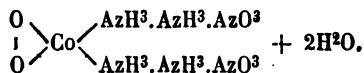
Sur les combinaisons hexatomiques du cobalt, par M. W. GIBBS (2).

L'auteur, en poursuivant ses études sur ce sujet, a trouvé que le nitrate roséocobaltique anhydre, décrit par M. Geuther et par lui, est un sel purpuréocobaltique, qu'il écrit $\beta\text{AzH}^3.10\text{Co}^2(\text{AzO}^3)^6$.

Le sel $10\text{AzH}^3\text{Co}^2\text{O}^3.2\text{Az}^2\text{O}^5 + 7\text{H}^2\text{O}$ est de même un sel purpuréocobaltique $\beta 10\text{AzH}^3.\text{Co}^2.\text{O}^3.(\text{AzO}^3)^2 + 6\text{H}^2\text{O}$.

L'auteur a obtenu les deux chromates purpuréocobaltiques $\beta 10\text{AzH}^3.\text{Co}^2.\text{O}^3.(\text{CrO}^4)^2 + 6\text{H}^2\text{O}$ et $\beta 10\text{AzH}^3\text{Co}^2.\text{O}^3.(\text{Cr}^2\text{O}^7)^3 + 5\text{H}^2\text{O}$, cristallisables en belles lamelles d'un rouge orangé.

M. Fremy a décrit sous le nom de nitrate d'oxycobaltiaque un sel d'un vert olive, renfermant en équivalents $5\text{AzH}^3.\text{Co}^2\text{O}^4.2\text{AzO}^3 + 2\text{HO}$. L'auteur a obtenu ce sel en grande quantité, par une voie différente, et lui assigne la formule $\text{Co}^2.\text{O}^3.(\text{AzH}^3)^4(\text{AzO}^3)^2 + 2\text{H}^2\text{O}$, formule qui peut s'écrire



(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLX, p. 29. Octobre 1871.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 790 (1871, n° 14).

D'après cette formule, ce sel doit perdre 5,04 % d'oxygène par l'action de l'eau ; la quantité observée est 5,25.

L'auteur a en outre obtenu une combinaison cobaltique di-hexatomique, par l'action du nitrite de sodium sur le sulfate acide purpuréocobaltique, en présence d'un peu d'acide chlorhydrique. Ce sel renferme $10\text{AzH}^3.\text{Co}^2\text{Cl}^3(\text{AzO}^3)^3 + 10\text{AzH}^3.\text{Co}^2(\text{AzO}^3)^6$. Il cristallise en beaux octaèdres d'un rouge grenat, solubles dans l'eau.

Sur les poids atomiques du cobalt et du nickel,
par M. B.-H. LEE (1).

Après avoir rappelé les procédés employés antérieurement pour déterminer ces poids atomiques, et en avoir indiqué les résultats, l'auteur décrit la méthode qu'il a suivie et qui consiste à préparer d'abord le cobalticyanure de baryum $\text{Co}^2\text{Cy}^{12}\text{Ba}^3$. A cet effet, l'oxyde de cobalt du commerce fut transformé en sulfate et celui-ci, après calcination au rouge sombre, fut dissous dans l'eau et traité par H^2S , pour séparer le cuivre, l'arsenic, etc. La liqueur filtrée, après avoir été traitée par le chlore pour peroxyder le fer, fut traitée par du carbonate de baryum, filtrée après 48 heures, remise en contact avec un excès de carbonate de baryum et soumise à l'action d'un courant d'acide cyanhydrique. La solution de cobalticyanure de baryum ainsi obtenue fut portée à l'ébullition pour séparer le nickel, ainsi que des traces de fer et de manganèse ; enfin le mercure dissous fut précipité par H^2S .

Le cobalticyanure fut transformé par double décomposition en cobalticyanure de strychnine et de brucine. Ces sels cristallisent très-bien. On y détermina d'abord l'eau de cristallisation, puis la proportion de cobalt en calcinant le sel d'abord à l'air, puis dans un courant d'oxygène, enfin en réduisant le cobalt à l'état métallique par un courant d'hydrogène.

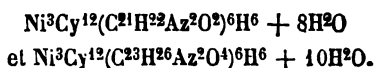
Le cobalticyanure de strychnine $\text{Co}^2\text{Cy}^{12}(\text{C}^{21}\text{H}^{22}\text{Az}^2\text{O}^2)^6\text{H}^6 + 8\text{H}^2\text{O}$ est en belles aiguilles, à peu près incolores, et le sel de brucine $\text{Co}^2\text{Cy}^{12}(\text{C}^{23}\text{H}^{26}\text{Az}^2\text{O}^4)^6\text{H}^6 + 20\text{H}^2\text{O}$ cristallise également bien et se dépose presque entièrement par le refroidissement de la solution bouillante. Le nombre trouvé pour le poids atomique du cobalt, par l'analyse du sel de strychnine, est 59,05 (moyenne de six analyses) ; par l'analyse du sel de brucine on a trouvé 59,15 (moyenne de six expériences).

Dans une seconde série d'expériences basées sur la réduction du chlorure purpuréocobaltique par l'hydrogène, l'auteur est arrivé à la

(1) *Silliman's American Journal* [3], t. II, p. 44. Juillet 1871.

moyenne 59,09. La moyenne de tous ces résultats conduit au nombre de 59,10, qui est sensiblement celui auquel est arrivé M. Dumas, 59,08.

La détermination du poids atomique du nickel a été faite par l'analyse des nickelocyanures de strychnine et de brucine,



Ces sels cristallisent facilement et complètement par le refroidissement de leur solution aqueuse. On les a obtenus à l'état de pureté en traitant le sulfate de nickel par H^2S , pour séparer le cuivre, l'arsenic, etc., puis par BaCO^3 après avoir peroxydé le fer par le brome, pour en précipiter l'oxyde ferrugineux; enfin le cobalt a été séparé par le nitrite de potasse. Le sulfate ainsi purifié fut transformé en nickelocyanure de potassium, qui donne les sels ci-dessus par double décomposition.

Le dosage du nickel a été fait comme celui du cobalt. Le nombre auquel est arrivé l'auteur est 58,01 (moyenne de douze analyses). Ce résultat se rapproche des nombres obtenus par M. R. Schneider, 58,04; par M. Sommaruga, 58,01. M. Dumas avait trouvé 59,028; MM. Erdmann et Marchand 58,20 à 58,60, etc.

Sur les platinocyanures et les tartrates de glucinium,
par **M. F. TOCZINSKI** (1).

Sur la glucine et sur ses réactions. Pour débarrasser complètement la glucine du fer et de l'alumine, l'auteur la dissout dans le carbonate ammoniacal et y ajoute assez d'ammoniaque pour produire un faible précipité; par une digestion prolongée, les oxydes étrangers passent entièrement dans le précipité. Klatzo avait observé que la glucine dissoute dans le carbonate d'ammoniaque se sépare de nouveau après quelque temps; l'auteur n'a pas confirmé ce fait, mais il a remarqué que le carbonate d'ammoniaque peut dissoudre un peu d'alumine et d'oxyde de fer; cependant ces oxydes ne tardent pas à se précipiter de nouveau. La glucine se décompose à chaud les sels ammoniacaux; avec le sel ammoniac, elle forme un chlorure double. La glucine calcinée a perdu cette propriété: ce qui peut servir à la séparer de la magnésie, celle-ci se dissolvant dans le sel ammoniac après la calcination.

La présence de l'acide tartrique empêche la précipitation de la glucine par l'ammoniaque; le sucre, le glucose et la glycérine ont une

(1) *Zeitschrift für Chemie*, t. VII, p. 275 (1871), n° 9.

Influence moins marquée (1 p. d'oxyde de fer exige 32 p. de sucre, et l'alumine 300 p., pour rester dissous en présence d'un alcali).

Le chlorure platinique acide dissout une plus grande quantité de glucine que ne le comporte la quantité d'acide libre ; par l'addition d'eau et par l'évaporation, il se sépare un corps volumineux jaune, dont la quantité augmente par l'addition d'alcool ; la liqueur filtrée fournit des cristaux qui sont peut-être le sel de Thomson.

Cyanures de glucinium. Le cyanure de glucinium paraît ne pouvoir exister qu'en solution très-étendue. La glucine est insoluble dans l'acide cyanhydrique ; le cyanure de baryum, précipité par le sulfate de glucine, donne une solution qui ne renferme que des traces de cyanure de glucinium.

Le ferrocyanure de glucinium s'obtient sous la forme d'une masse verdâtre, par l'action du chlore sur sa solution ; on obtient une masse cristalline vert olive, qui est le ferrocyanure. Le sulfocyanate de glucinium paraît être cristallisable.

Le nitroprussiate n'a pas pu être obtenu pur.

Platinocyanure de glucinium GlPtCy^4 ($\text{Gl} = 9,23$). Il a été préparé en décomposant le platinocyanure de baryum par le sulfate de glucine, et purifié par dissolution dans un mélange d'alcool et d'éther ; par l'évaporation lente, il se dépose en cristaux à faces courbes. Au-dessous de 30° ce sel est hydraté et d'un jaune d'or ; à 30° il est orange, et à une température plus élevée, il présente des teintes rouges et vertes.

Platinocyanure de magnésium et de glucinium $\text{Pt}^3\text{Mg}^2\text{GlCy}^{13} + 16\text{H}^2$). Cristaux incolores obtenus par l'évaporation d'un mélange des deux platinocyanures ; il se forme en outre d'autres sels doubles, jaune, rouge, et dichroïques. Tous ces sels sont en aiguilles groupées sphériquement.

Tartrates de glucine. Lorsqu'on évapore une solution de 1 mol. d'hydrate de glucine dans 2 mol. de crème de tartre, on obtient d'abord des cristaux de crème de tartre, puis des agrégations cristallines rappelant les globules de levûre et qui constituent un tartrate basique double $\text{C}^8\text{H}^4.\text{H}^2.\text{K}^2\text{Gl}^2\text{O}^{12}$. Ce sel peut se dédoubler en crème de tartre et en aiguilles déliées qui paraissent être un tartrate très-basique. Lorsqu'on fait bouillir une solution de crème de tartre avec un excès de glucine, on obtient des prismes hémimorphes du sel



On obtient un tartrate d'antimoine et de glucinium, sous la forme

d'une masse vitreuse, lorsqu'on fait bouillir en quantités proportionnelles de la glucine et de l'oxyde d'antimoine avec de l'acide tartrique. Ce sel, traité par un excès de glucine, fournit un autre tartrate double $C^{12}H^6Sb^2Cl^3O^{18}$.

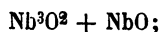
Une solution d'acide borique et de glucine dans l'acide tartrique laisse par l'évaporation une masse vitreuse hygroscopique.

Recherches sur les combinaisons du niobium et de l'ilménium,
par **M. B. HERMANN** (1).

Nous ne pouvons qu'énumérer les combinaisons décrites par l'auteur dans la première partie de ce long mémoire, qui comprend environ 90 pages. Cette première partie a trait au niobium et à ses combinaisons. L'auteur admet encore deux acides du niobium, l'acide hyponiobique et l'acide niobique, aux anhydrides desquels il donne les formules NbO^2 et NbO^3 , tandis que les recherches de MM. Marignac, Deville, Delafontaine, Rammelsberg ont mis hors de doute la pentatomie du niobium et l'existence d'un seul acide Nb^2O^5 , d'un chlorure $NbCl^5$, d'un oxychlorure $NbOCl^3$, etc. L'auteur décrit un certain nombre de combinaisons renfermant à la fois de l'ilménium et du niobium. D'après les savants cités plus haut, l'ilménium n'est lui-même qu'un mélange de tantale et de niobium. L'auteur, au contraire, considère le niobium sur lequel a opéré M. Marignac comme un mélange de niobium et d'ilménium. Il admet pour le poids atomique du niobium le nombre 114,18, l'acide niobique étant Nb^2O^3 (au lieu de 94,0, l'acide niobique étant Nb^2O^5); l'auteur formule avec l'équivalent = 57,09. Pour la discussion de ces valeurs, nous renvoyons au mémoire original.

Pour séparer le niobium et l'ilménium, l'auteur se fonde sur la différence de solubilité des fluoniobate et fluo-ilméniate de potassium; ce dernier se concentre dans les eaux mères lorsqu'on opère en présence d'acide fluorhydrique libre. Lorsqu'on opère à froid, avec de l'eau pure, c'est le contraire qui a lieu.

L'auteur décrit six combinaisons de niobium avec l'oxygène : un oxyde brun $Nb^3O^2(Nb^3O^5)$ d'après Marignac; un oxyde vert



un oxyde bleu NbO ; les anhydrides niobeux, hyponiobique et niobique, Nb^2O^3 , NbO^2 et NbO^3 .

(1) *Journal für praktische Chemie*, nouv. sér., t. III, p. 273, et t. IV, p. 178 (1871), nos 9, 14 et 15.

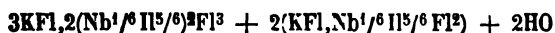
Un sulfure de niobium $Nb_2S_3 = 5NbS, Nb_2S_3$, correspondant à la pyrite magnétique Fe_7S_8 .

Un chlorure niobeux Nb_2Cl_3 , un oxychlorure $Nb_2(O + nCl)_3$ et le chlorure niobique $NbCl_3$.

Voici comment l'auteur formule les fluoniobates, décrits par M. Marignac :

Fluoniobite de potassium $2KFl + Nb_2Fl_3 + 2HO$.

Hypo-fluoniobite $KFl + NbFl_3 + HO$ et *fluorure hexagonal*



(c'est l'oxyfluoniobite de Marignac $5KFl, 3NbOF_3 + HO$).

Fluo-ilménoniobite (oxyfluoniobate de Marignac)



Fluoniobites acides $2KFl, Nb_2Fl_3 + 2HFl$ et $3KFl, (Nb^{1/2} Il^{1/2})_2 Fl_3 + HFl$.

Fluoniobite cubique $3KFl, (Nb^{3/4} Il^{1/4})_2 Fl_3$.

Fluoniobite triclínique $4KFl, 3(Nb^{2/3} Il^{1/3})_2 Fl_3 + 4HO$, etc., etc.

L'auteur passe de même en revue les niobates décrits par M. Marignac et leur donne des formules dans lesquelles il admet toujours que le niobium renferme de l'ilménium.

Dans la seconde partie, M. Hermann aborde l'histoire de l'ilménium lui-même, pour lequel il adopte l'équivalent 52,38 (poids atomique = 104,75). Le métal a été préparé par l'action du sodium sur le fluorure d'ilménium, mélangé de chlorure de sodium; on l'a obtenu à l'état d'une poudre noire amorphe, de 5,97 de densité (les eaux qui avaient servi au lavage de la masse fondue fournirent de l'acide ilménieux). Il se dissout facilement dans HCl ; calciné à l'air, il se transforme en oxyde Il_2O_3 en absorbant 37,96 % d'oxygène, tandis que le niobium n'en absorbe que 20,49 %.

Oxyde brun. Se forme, entre autres, lorsqu'on chauffe dans la flamme réductrice l'ilménium dissous dans le sel de phosphore.

Oxyde vert. N'a pas été obtenu isolé, mais se produit par l'action du zinc sur la solution chlorhydrique des acides de l'ilménium. Il est intermédiaire entre l'oxyde brun et l'oxyde bleu.

Oxyde bleu. S'obtient dans les mêmes conditions que le précédent, mais par une action moins prolongée. La liqueur bleue se décolore rapidement à l'air.

Acide ilménieux Il_2O_3 . Se rencontre dans la colombite, avec les acides niobeux et tantaleux. Préparé par la fusion de l'ilménite de soude dans le bisulfate d'ammoniaque, il forme des fragments amorphes, à cassure vitreuse. Densité = 4,33. Préparé de même avec le bisulfate de po-

tashe, il forme une poudre blanche, devenant jaune à chaud. L'auteur déduit sa composition de celle du chlorure correspondant.

Acide hypo-ilménique IlO^2 . Il existe, d'après l'auteur, dans la ferro-ilménite, le pyrochlore, la tantalite, etc. Densité = 4,0. Il donne au chalumeau un verre rouge-brun, comme le précédent. La solution réduite par le zinc brunit à l'air.

Acide intermédiaire $\text{IlO}^2, \text{Il}^2\text{O}^3$. Se forme par la calcination de l'ilménium à l'air sec.

Acide ilménique. Encore inconnu.

Sulfure d'ilménium Il^2S^8 . Poudre graphitoïde, insoluble dans les sulfures alcalins.

Chlorure d'ilménium Il^2Cl^3 . Aiguilles jaunâtres, solubles dans HCl concentré.

Fluorure d'ilménium. La solution de l'ilménium ou de ses oxydes dans l'acide fluorhydrique, évaporée à consistance sirupeuse, fournit de petits cristaux de fluorure acide. Chauffés, ils perdent HFl et deviennent opaques. Calcinés à l'air, ils donnent des vapeurs de fluorure d'ilménium et un résidu d'oxyfluorure.

Fluo-ilménite de potassium $2\text{KFl} + \text{Il}^2\text{Fl}^3 + 2\text{HO}$. Cristaux lamelleux obtenus en ajoutant du fluorure de potassium à la solution du fluorure précédent.

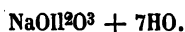
Hypo-fluo-ilménite de potassium $\text{KFl} + \text{IlFl}^3 + \text{HO}$. Il a été préparé avec la ferro-ilménite de Haddam.

Hypo-ilménite de potasse. Lorsqu'on dissout les hydrates ilméno-hypo-ilménique et hypo-ilménique dans la potasse concentrée, on obtient par la concentration divers cristaux des sels suivants :

Petits rhomboèdres, $3\text{KO}, \text{Il}^2\text{O}^3, \text{IlO}^2 + 15\text{HO}$;

Agrégations sphériques, $4\text{KO}, 7\text{IlO}^2 + 18\text{HO}$; le même sel avec 22HO en cristaux rhomboédriques.

Lorsqu'on fond de l'acide ilménieux avec de la soude et qu'on reprend par l'eau, ou lorsqu'on décompose le fluo-ilménite de potassium par de la soude, on obtient des lamelles hexagonales qui renferment



L'auteur décrit encore le sel $2\text{NaO}, \text{Il}^2\text{O}^3, \text{IlO}^2 + 3\text{HO}$, obtenu d'une manière analogue, ainsi que l'hypo-ilménite, $2\text{NaO}, 3\text{IlO}^2 + 12\text{HO}$.

L'auteur termine enfin en passant en revue et discutant la composition des minéraux niobifères.

Nous ne croyons pas que ce travail puisse infirmer les recherches si précises de M. Marignac.

CHIMIE ANALYTIQUE.

Séparation de la magnésie et des alcalis,
par M. Th. SCHEERER (1).

On évapore presque à sec la solution chlorhydrique des bases, on y ajoute de l'oxalate d'ammoniaque, on évapore à sec et l'on calcine légèrement. On reprend alors par l'eau, qui dissout les sels alcalins et laisse la magnésie à l'état de carbonate. Ce procédé repose sur la formation d'oxalate de magnésie qui se transforme en carbonate par la calcination. Cette séparation ne réussit pas si l'on remplace l'oxalate par le carbonate d'ammoniaque.

Si les bases sont à l'état de sulfate, le procédé réussit moins bien.

Il est inutile d'ajouter que l'oxalate d'ammoniaque que l'on emploie ne doit pas laisser de résidu fixe.

Sur le dosage du soufre à l'état de sulfate de baryte,
par MM. TESCHEMACHER et SMITH (2).

Le procédé de dosage du soufre, dans la pyrite par exemple, par oxydation et précipitation à l'aide du chlorure de baryum en présence de l'acide chlorhydrique, paraît aux auteurs ne pas donner de résultats rigoureusement concordants, tant à cause de la légère solubilité du précipité dans l'acide chlorhydrique faible et chaud, et de l'entraînement de sels étrangers par le sulfate de baryte, qu'à cause de la réduction sensible de ce corps à la température à laquelle on le calcine. Ils préfèrent faire une solution titrée de chlorure de baryum *par poids*. On peut en vérifier le titre en la versant dans de l'acide sulfurique faible et bouillant, et pesant le précipité, qui dans ce cas ne contient pas sensiblement de chlore, tandis qu'il en contiendrait si l'on versait l'acide dans le chlorure. Cela fait, on précipite à l'ébullition l'acide sulfurique à doser par la solution titrée de chlorure de baryum jusqu'à ce qu'une partie de la liqueur, filtrée sur un petit filtre, ne précipite plus par la liqueur barytique. On remet à chaque essai la liqueur filtrée avec le reste de la matière à analyser. La quantité de liqueur barytique employée, évaluée en volume ou mieux en poids, donne facilement la quantité d'acide sulfurique cherchée.

(1) *Journal für praktische Chemie*, nouv. sér., t. III, p. 476 (1871), n° 10.

(2) *Chemical News*, t. XXIV, p. 61, 66 et 171.

Sur le dosage volumétrique de l'oxyde de fer au moyen de l'iodure de potassium, par M. A. SCHWARZER (1).

M. Mohr, dans son traité d'analyse volumétrique, recommande de réduire l'oxyde de fer en le faisant digérer entre 50 et 60° pendant une demi-heure avec de l'iodure de potassium.

Cette digestion, si on emploie un excès d'iodure, paraît être superflue; elle peut même fausser les résultats.

L'auteur modifie le procédé de la manière suivante :

On chauffe la solution de perchlorure de fer à 25 ou 30° et on y ajoute de l'iodure de potassium solide; il se forme une couche inférieure qui, suivant la concentration de la solution ferrique, est jaune ou rouge-brun. Lorsque toute la solution a pris cette teinte, on verse avec une burette l'hyposulfite de soude jusqu'à ce que la liqueur n'ait plus qu'une coloration faiblement jaune. A ce moment, on ajoute quelques gouttes de sulfocyanate de potassium, la liqueur se colore en rouge, mais pâlit bientôt et reprend la couleur qu'elle avait avant l'addition du sulfocyanate. Plus tard, l'apparition de la couleur primitive indique la fin de la réduction. On ajoute alors un peu d'empois d'amidon et on continue l'addition de l'hyposulfite de soude titré jusqu'à décoloration entière.

Si la solution de fer est peu concentrée, on ajoute le sulfocyanate avant l'iodure, on agite, on met de l'empois et ensuite on verse de l'hyposulfite titré jusqu'à décoloration complète.

On ne peut faire usage de ce procédé avec des solutions de fer trop concentrées, parce que l'iode détermine une coloration rouge-brun qu'on ne peut distinguer de celle du sulfocyanate; il pourrait aussi se produire une erreur par suite de la volatilisation de l'iode.

Une solution de fer trop étendue doit être préalablement concentrée; on reconnaît la trop faible concentration d'une solution à la coloration jaune pâle qu'elle présente lorsqu'on l'additionne d'iodure de potassium.

**Recherche du soufre dans le gaz de l'éclairage,
par M. WARTHA (2).**

On fixe une perle de carbonate de sodium au bout d'un fil de platine mince et l'on suit avec elle les bords de la flamme du gaz. On porte ensuite la perle dans la partie claire de la flamme, et, après réduction

(1) *Journal für praktische Chemie*, nouv. sér., t. III, p. 139 (1871).

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 529 (1871), n° 9.

des sulfates, on l'écrase sur une assiette. La moindre trace de sulfure formé peut être décelée avec une goutte d'une solution de nitroprusiate de sodium. 1 à 2 minutes suffisent pour obtenir cette réaction.

Dosage de l'hydrate de sodium en présence du carbonate,
par M. TUCHSCHMID (1).

Ce dosage est basé sur le fait suivant : une dissolution de carbonate de sodium renfermant de l'hydrate de sodium colore le papier de curcuma en rouge jaunâtre, tandis que le carbonate seul produit une coloration rouge cramoisi. Voici comment on opère : on ajoute au liquide renfermant l'hydrate et le carbonate de sodium une dissolution titrée d'acide sulfurique et l'on place de temps en temps une goutte de la liqueur sur du papier de curcuma sec ; au commencement, on voit apparaître sur le papier un rond d'un rouge jaunâtre entouré d'une zone rouge cramoisi ; ce rond disparaît de plus en plus, à mesure que la soude libre est neutralisée, et lorsque la tache est d'une couleur uniforme on cesse la titration. L'auteur détermine ainsi l'hydrate de sodium à 0,5 p. c. près. Ce procédé pourra être employé avec avantage dans l'industrie.

Nouveau dosage du zinc, par M. H. TAMM (2).

On précipite et l'on redissout l'oxyde de zinc par l'ammoniaque. On verse de l'acide chlorhydrique jusqu'à légère réaction acide ; puis on ajoute du phosphate de soude ordinaire. Il se forme un volumineux précipité de phosphate de zinc, qui, à une température voisine de l'ébullition, se combine en quelques minutes au phosphate d'ammoniaque et donne un précipité blanc compacte de phosphate ammoniacozincique. Celui-ci, séché à 100°, possède la composition représentée par la formule $Zn(AzH_4)PO_4$ et renferme 36,49 % de zinc (d'où $Zn = 65,5$). Ce phosphate double calciné sur la lampe à gaz se convertit en pyrophosphate $Zn_2P_2O_7$, mais il y a perte de zinc.

Le précipité ammoniaco-zincique n'est pas absolument insoluble et il adhère aux vases. Il doit être lavé plusieurs fois, parce qu'il entraîne les sels, mais il ne passe pas au travers des filtres et les dosages sont assez satisfaisants, pourvu qu'on n'ait en présence ni nickel, ni cobalt, ni manganèse, ni chaux, ni magnésie. Celle-ci peut être éliminée très-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 625 (1871), n° 11.

(2) *Chemical News*, t. XXIV, p. 148.

simplement en ajoutant le phosphate de soude à la solution ammoniacale; après la séparation du précipité magnésique, la neutralisation fera apparaître le précipité de zinc.

Sur un nouveau précipitant du cuivre,
par M. H. TAMM (1).

C'est un mélange de poids égaux de sulfocyanate et de bisulfite de potasse, ou mieux d'ammoniaque, qui précipite le cuivre à l'état de sulfocyanate cuivreux CuCyS , renfermant 52,30 % de cuivre. Il convient d'employer une solution légèrement acidulée avec l'acide chlorhydrique, d'ajouter un très-petit excès de réactif et de recueillir le précipité sur un double filtre. On peut peser le sulfocyanate sec, ou le convertir en sulfure Cu_2S en le chauffant au rouge sombre avec du soufre. L'analyse des alliages est ainsi rendue plus expéditive et plus sûre; le bisulfite remplace un traitement par l'acide sulfureux.

Sur le dosage électrochimique des métaux,
par M. MENICK (2).

L'auteur se sert d'un creuset de platine comme d'électrode négative; il y plonge les solutions salines à analyser, et au centre un fil de platine contourné en hélice, servant d'électrode positive. Ce fil passe au travers d'un trou pratiqué au centre d'un couvercle de porcelaine. C'est le dispositif indiqué par M. Lecoq de Boisbaudran (3). La solution peut être acide dans le cas du cuivre; elle doit être fortement ammoniacale dans celui du nickel et du zinc. On peut, en présence du cuivre et du nickel, précipiter d'abord le premier en acidulant la liqueur, puis le second en l'alcalisant. Les résultats de ces analyses électrochimiques sont excessivement précis.

Nouvelle méthode
d'incinération des matières végétales et animales;
son application au dosage des éléments minéraux de la levure,
par M. A. BÉCHAMP (4).

La difficulté d'incinérer convenablement, et sans perte, de la levure ou des matières analogues est très-grande, surtout en raison de ce fait que les cendres sont fusibles, ce qui tient à l'abondance de l'acide

(1) *Chemical News*, t. xxiv, p. 91.

(2) *Chemical News*, t. xxiv, p. 100 et 172.

(3) *Bulletin de la Société chimique* (1867), t. vii, p. 472.

(4) *Comptes rendus*, t. lxxiii, p. 357.

phosphorique libre. L'auteur a la confiance d'y être parvenu par l'emploi de l'oxyde de bismuth à l'état de nitrate dissous et titré, fournissant de l'oxygène, ne se rencontrant jamais dans des productions organisées, et pouvant contracter avec l'acide sulfurique, avec l'acide phosphorique et avec le chlore des combinaisons assez stables pour résister au degré de chaleur auquel l'incinération a lieu.

La matière à incinérer est imprégnée d'un volume connu et suffisant de cette solution. Le mélange étant desséché, on procède à l'incinération sur une simple lampe à gaz ou à alcool. L'incinération étant terminée, ce qui exige rarement plus d'une heure pour obtenir quelques grammes de cendres, on reprend par l'acide nitrique ou, si rien ne s'y oppose, par l'acide chlorhydrique étendu, et si l'opération a été bien conduite tout se dissout. La solution froide est décomposée par l'hydrogène sulfuré, le sulfure est séparé et la liqueur analysée. Dans le cas de la recherche des phosphates, on peut épuiser les cendres par l'acide nitrique étendu qui ne dissout pas le phosphate de bismuth.

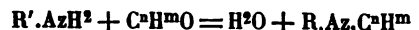
Levûres des brasseries de Montpellier.

	I.	II.
Acide sulfurique SO^2	6.376	5.046
— phosphorique PO^2	53.866	53.443
Potasse KO	28.791	31.521
Soude NaO	1.929	0.971
Chaux	2.491	2.395
Magnésie	6.546	3.772
Peroxyde de fer	7.342	2.734
Alumine	traces.	traces.
Silice	traces.	traces.
	100.000	99.682
Cendres pour 100 de levûre	7.669	9.730

L'auteur a déterminé ensuite le partage qui se fait des matières minérales de la levûre lorsqu'on soumet celle-ci à l'ébullition avec l'eau, et les nombres qu'il a obtenus lui ont permis d'apprécier la grande exactitude de sa méthode.

Notes d'analyse organique, par M. H. SCHIEFF (1).

Détermination volumétrique de l'hydrogène typique dans les ammoniacales composées. — L'auteur a fait voir que les aldéhydes agissent sur les amines primaires et secondaires d'après les équations :



Ces réactions sont d'une grande netteté avec certaines aldéhydes,

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLIX, p. 158. Août 1871.

notamment avec l'aldéhyde cœnanthique ou cœnanthol. La densité de l'œnanthol à 13° est égale à 0,8257; son volume moléculaire est donc 139.

139 volumes d'œnanthol séparent donc 2 atomes d'hydrogène à l'état d'eau, d'après les équations précédentes, d'où 0^{cc},7 correspondent à 0^{gr},01 d'hydrogène. Si donc on pèse un poids d'une base représentant le poids moléculaire, en centigrammes, chaque 0,7 de cent. cube d'œnanthol séparera 1 atome d'hydrogène. Si l'on dissout 69^{cc},5 d'œnanthol dans la benzine de manière à occuper 100^{cc}, chaque centimètre cube de cette solution correspondra à 1 centigr. d'hydrogène.

Pour faire l'essai, on pèse 2 à 4 grammes de la base, on le dissout dans 2 à 3 fois son volume de benzine, on y ajoute quelques grammes de chlorure de calcium fondu, puis l'on ajoute l'œnanthol à l'aide d'une burette. Chaque goutte de ce liquide produit un trouble par suite de la séparation d'eau; ce trouble disparaît par l'agitation avec le chlorure de calcium. Quand l'œnanthol ne produit plus ce trouble, l'essai est terminé. L'auteur cite à l'appui quelques analyses pour lesquelles nous renvoyons le lecteur au mémoire original.

Sur une réaction de l'hydroxyle phénolique. Une solution de chlorure ferrique, aussi peu acide que possible, donne, comme on sait, avec les tannins, le phénol, les combinaisons salicyliques, etc., des colorations bleues, violettes ou vertes. Si l'on passe en revue les combinaisons possédant ce caractère, on trouve qu'elles renferment toutes, d'après les formules qui leur ont été assignées, de l'hydroxyle phénolique, tandis que cet hydroxyle n'existe pas ou est remplacé par un autre radical dans les combinaisons aromatiques qui ne colorent pas Fe^3Cl^6 . Ainsi, on obtient une coloration *violette* avec le tannin, l'acide gallique et beaucoup de ses dérivés, l'arbutine, etc;

Une coloration *verte* avec beaucoup de tannins, l'esculétine, la par-esculétine, etc;

Une coloration *rouge* ou *rouge-violet* avec la phloridzine, la phlorétine, la tyrosine, l'acide nitrosalicylique et quelques autres;

Pas de coloration avec l'acide picrique, la dinitrohydroquinone, l'amygdaline, la salicine, l'hélicine, les dérivés acétylés et benzoylés de ces glucosides, etc., etc,

L'intensité de la coloration paraît être en rapport avec le nombre d'hydroxyles libres que contient la combinaison.

L'auteur montre par quelques exemples comment ces réactions peuvent servir à jeter du jour sur la constitution des combinaisons aromatiques.

Nouveau réactif de l'alcool par M. BERTHELOT (1).

Le chlorure benzoïque, mis en présence de l'eau froide ou même tiède, n'est décomposé qu'avec une grande lenteur ; mais si cette eau renferme de l'alcool, il se forme aussitôt de l'éther benzoïque qui se rassemble dans l'excès du chlorure benzoïque. On le rend manifeste en chauffant une goutte de ce dernier avec une solution aqueuse de potasse, qui dissout presque aussitôt le chlorure sans agir d'abord sur l'éther. La réaction est très-sensible en opérant sur 20 à 25 cent. cub. d'eau qui renferme un centième d'alcool. Même avec un millième d'alcool et quelques centimètres cubes de liqueur, l'odeur de l'éther est encore manifeste.

CHIMIE ORGANIQUE.

**Action de l'aldéhyde sur les urées primaires,
par M. EMERSON REYNOLDS (2).**

On a fait digérer à 100°, dans des vases scellés, de l'urée sulfurée pure avec de l'aldéhyde à peu près anhydre. Par le refroidissement, il ne s'est pas séparé d'urée sulfurée ; mais après plusieurs jours il s'est déposé sur les parois des amas sphériques semi-cristallins. Le liquide limpide donné par l'eau et par l'alcool un précipité blanc, qui a été purifié par lavage à l'alcool froid et par dissolution dans l'alcool bouillant. Ce dernier a laissé déposer de petits grains formés de cristaux microscopiques. Ce corps a pour composition $CS \begin{Bmatrix} AzC^2H^4 \\ AzH^2 \end{Bmatrix}$. Il est peu soluble dans l'éther et dans l'alcool froid. L'eau bouillante le dissout en le décomposant en aldéhyde, urée sulfurée et un peu de sulfocyanate d'ammonium. Les acides étendus et les alcalis agissent de la même manière. La solution alcoolique fournit un chloroplatinate.

On a fait la même opération avec l'urée. L'aldéhyde ayant été évaporée, il est resté une masse transparente qui est devenue blanche et dure après quelques jours. Elle a été, après lavage à l'alcool froid, dissoute dans l'alcool bouillant. La solution filtrée a laissé déposer par

(1) *Comptes rendus*, t. LXXIII, p. 496.(2) *Chemical News*, t. XXIV, p. 87.

un refroidissement rapide un corps floconneux, composé de cristaux monocliniques microscopiques, et renfermant $\text{CO} \begin{Bmatrix} \text{AzC}^{\text{NH}}_4 \\ \text{AzH}^2 \end{Bmatrix}$. Il donne un chloroplatinate. Mis en digestion avec de l'eau, il donne de l'aldéhyde et les produits de décomposition de l'urée.

Recherches sur le groupe urique, par M. M. NENKE (1).

Dans un travail sur l'acide urique, M. A. Baeyer a pu, en fixant l'acide cyanique sur le groupe AzH^2 de l'uramile, obtenir une combinaison de l'acide barbiturique avec l'urée, l'acide pseudo-urique ($\text{Az}^2\text{C}^4\text{O}^3\text{H}^3\text{AzH}^2\text{CAzOH}$); mais il n'a pas pu arriver par cette voie à l'acide urique ou à un isomère de cet acide. L'auteur espérait être plus heureux en partant des combinaisons sulfurées correspondantes et en désulfurant le produit obtenu.

Lorsqu'on chauffe à 100° des quantités équivalentes d'urée sulfurée et d'alloxane, avec une solution alcoolique concentrée d'acide sulfureux, on obtient comme produit principal de l'acide sulfopseudo-urique, accompagné de cristaux de soufre et d'uramile. Un traitement à l'ammoniaque concentrée enlève l'uramile; en dissolvant le reste dans la soude froide et ajoutant du sel ammoniac, on précipite l'acide sulfopseudo-urique, qu'on purifie par cristallisation dans l'acide chlorhydrique, ou mieux dans l'acide bromhydrique concentré, d'où il se dépose en fines aiguilles concentriques.

Cette substance renferme $\text{Az}^4\text{C}^5\text{O}^3\text{SH}^6$. Elle est insoluble dans l'eau et dans l'ammoniaque, soluble dans les acides concentrés, d'où l'eau la reprécipite. Les alcalis la dissolvent à froid; à chaud la solution jaunit et donne alors, par l'addition de HCl , des tables soyeuses microscopiques. Ce nouveau corps possède la composition de la sulfalloxantine et à peu près celle de l'acide sulfodialurique $\text{C}^4\text{H}^2\text{SO}^3\text{H}^4 + 1\frac{1}{2}\text{H}^2\text{O}$. L'auteur l'envisage comme de l'acide sulfodialurique, formé par élimination d'urée et fixation d'eau. L'acide chlorhydrique le décompose en dégageant H^2S et produisant un nouveau corps qui n'a pas encore été examiné. L'acide sulfodialurique, évaporé avec de l'acide nitrique, se colore en rose et il reste finalement un résidu jaune que l'ammoniaque colore en bleu (violurate). Le sulfodialurate d'argent est un précipité violet, amorphe. Traité par l'eau bouillante, il se décompose en sulfure d'argent et acide hydruilique.

L'acide sulfopseudo-urique dégage du gaz sulfureux lorsqu'on le

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 722 (1871), n° 13.

chauffe à 150° avec de l'acide sulfurique concentré. A 200° le dégagement de gaz a cessé, et l'addition d'eau sépare un produit qu'on purifie par dissolution dans l'ammoniaque, décoloration par le noir animal et précipitation par HCl. La nouvelle combinaison, qui est encore sulfurée, est soluble dans les alcalis, peu soluble dans HCl bouillant, qui l'abandonne par l'évaporation lente en petits cristaux ressemblant au chlorhydrate de xanthine. Elle donne comme l'ammoniaque une combinaison cristallisée en aiguilles, décomposable par l'acide chlorhydrique; ce qui la distingue de la xanthine, c'est que l'acide nitrique l'attaque vivement. Séchée à 100°, elle renferme $\text{Az}^4\text{C}^5\text{SO}^3\text{H}^6$; elle perd encore de l'eau à 180°. C'est probablement le composé sulfuré correspondant à la xanthine.

Sur l'allantoïne et ses dérivés, par M. E. MULDER (1).

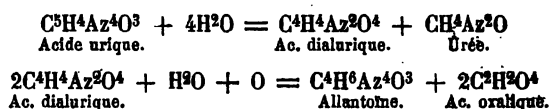
Préparation de l'allantoïne d'après la méthode de MM. Liebig et Wöhler. Dans la préparation de l'allantoïne par décomposition de l'acide urique sous l'influence du peroxyde de plomb, l'auteur a obtenu un meilleur rendement en employant plus d'eau qu'on ne le fait ordinairement (environ 1 litre pour 25 gr. d'acide urique). On arrive encore à un rendement plus favorable en chauffant peu à peu l'acide urique avec de l'eau et un peu de peroxyde de plomb jusqu'à décomposition, filtrant, rajoutant au résidu de l'eau et un peu de peroxyde, et en répétant cette opération jusqu'à ce que tout l'acide urique soit décomposé. La plus grande quantité d'allantoïne se forme lorsque la décomposition a lieu à froid; on délaye 100 gr. d'acide urique dans 1 à 2 litres d'eau, on ajoute un peu d'acide acétique et une quantité de peroxyde de plomb provenant de 1,500 gr. de minium, et l'on expose le tout à la lumière. Lorsque la décomposition a eu lieu, on chauffe le tout, on filtre et on lave le résidu plusieurs fois avec de l'eau bouillante. L'allantoïne se dépose par le refroidissement et l'eau mère en fournit encore par l'évaporation. On obtient ainsi 30 à 32 gr. d'allantoïne pure. On admet généralement que l'allantoïne se forme en vertu de l'équation suivante :



et l'on explique le faible rendement en allantoïne par la décomposition de celle-ci en urée et acide oxalique. Mais l'auteur a constaté que l'allantoïne résiste à froid à l'action du peroxyde de plomb et que

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLIX, p. 549. Septembre 1871.

même à chaud la décomposition se fait très-lentement. L'auteur pose, pour la formation de l'allantoïne, les équations :



M. Gibbs a en effet transformé l'acide dialurique, par l'acide azoteux, en allantoïne et acide carbonique.

D'après ces équations, 100 gr. d'acide urique devraient fournir 46 gr. d'allantoïne, chiffre qui se rapproche du rendement obtenu.

Nitrate d'allantoïne. Lorsqu'on fait digérer l'allantoïne à froid avec de l'acide azotique ordinaire, la masse se gonfle; débarrassée de l'excès d'acide par un séjour prolongé au-dessus de la chaux, elle est amorphe et renferme $\text{C}^4\text{H}^6\text{Az}^4\text{O}^3, \text{AzHO}^3$. L'eau et l'alcool décomposent cette combinaison en allantoïne et acide azotique. La solution aqueuse n'est pas précipitée par le sous-acétate de plomb, preuve que l'allantoïne ne s'était pas altérée.

Il existe de même une combinaison sulfurique de l'allantoïne, mais elle n'a pas été étudiée.

Acide allanique. L'allantoïne se dissout facilement à 100° dans l'acide nitrique ($D = 1,35$). Après l'évaporation, il reste un corps amorphe, demi-transparent, soluble dans l'eau. Cette dissolution dépose après quelque temps des cristaux mamelonnés, qui se transforment par recristallisation en belles aiguilles groupées en étoiles. Le même corps se produit en plus grande quantité par l'action à froid sur l'allantoïne de l'acide nitrique renfermant beaucoup d'acide hypoazotique. La dissolution dépose des croûtes cristallines d'acide allanique; on en obtient environ la moitié de l'allantoïne employée.

Le nouveau corps est un acide $\text{C}^4\text{H}^5\text{Az}^5\text{O}^5$; il renferme une molécule d'eau de cristallisation, qu'il perd peu à peu déjà à froid, facilement à 110°. Cette substance possède une réaction acide; elle est peu soluble dans l'eau froide. Par l'évaporation de sa dissolution, elle s'altère légèrement. L'acide allanique se décompose vers 210° sans fondre et sans dégager de vapeurs nitreuses. Il ne décolore pas l'indigo en présence de l'acide chlorhydrique; il n'est pas réduit par le sulfhydrate d'ammonium, et il s'attaque plus difficilement par l'acide iodhydrique que l'allantoïne.

Le sel de potassium cristallise en prismes. Celui d'ammonium renferme $\text{C}^4\text{H}^5\text{Az}^5\text{O}^5, \text{AzH}^3$; il cristallise en prismes bien formés.

Le sel ammonique n'est pas précipité par le chlorure de calcium.

Le sel de baryum cristallise difficilement ; celui de magnésium paraît être incristallisable.

Le sel d'argent s'obtient par précipitation du sel ammonique par le nitrate d'argent ; il se dissout dans l'eau tiède et cristallise par le refroidissement. Il renferme $C^4H^4AgAz^5O^5 + H^2O$; sa dissolution ammoniacale dépose de l'argent métallique à la lumière. Neutralisé par le carbonate d'argent, l'acide allanique donne un sel gélatineux. L'acide allanique précipite le sous-acétate de plomb ; le précipité qui se forme d'abord est un sel basique. Séché à 100° il renferme $(C^4H^4Az^5O^5)_2Pb, Pb^3H^2O^2$. Lorsqu'on le décompose par l'hydrogène sulfuré et qu'on évapore à froid, on obtient de l'acide allanique, mais à chaud il se forme d'autres produits.

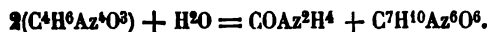
Le précipité qui se forme par un excès de sous-acétate de plomb renferme $2(C^4H^4Az^5O^5)_2Pb, 5PbH^2O^2$.

Pour obtenir un sel de plomb neutre, l'auteur a ajouté peu à peu de l'acétate de plomb à de l'acide parabanique délayé dans un peu d'eau. Il se forme après quelque temps des masses mamelonnées du sel neutre. Séché à 130° , il possède la formule $(C^4H^4Az^5O^5)_2Pb + H^2O$.

L'acide allanique est isomérique avec le nitrate d'allantoïne et avec l'acide stryphnique de M. Gibbs. Il pourrait être de l'allantoïne nitrée, mais comme il n'est pas réduit par l'hydrogène sulfuré et que ses sels ne détonent pas, cette supposition n'est guère plausible.

Acide allanturique. Lorsqu'on expose dans une atmosphère sèche l'eau mère de l'acide allanique, provenant de l'action de l'acide nitrique ordinaire sur l'allantoïne, elle laisse déposer encore quelques cristaux de cet acide en même temps que du nitrate d'urée. On sépare de temps en temps ces cristaux, et lorsque tout dépôt a cessé et qu'il ne se dégage plus de gaz (ce qui demande quelques mois), on dissout la masse dans l'eau et on soumet la solution à une précipitation fractionnée par le sous-acétate de plomb. Les premiers précipités sont encore très-riches en acide allanique. Un des derniers, séché à 100° , a donné $C = 10,6$; $H = 1,1$; $Az = 10,9$; $Pb = 57,1$.

L'acide se rapproche donc de l'acide allanturique de Pelouze, et est peut-être identique avec lui. L'auteur établit la formule $C^7H^{10}Az^6O^6$ pour son acide, qu'il appelle aussi acide allanturique, et explique sa formation par l'équation :



En faisant agir l'acide chlorhydrique sur l'allantoïne, l'auteur a obtenu le même acide, mais pas d'acide allanique.

Combinaison potassique de l'allantoïne $C^4H^5KAz^4O^3$. Pour la préparer, on délaye l'allantoïne dans l'eau, on ajoute de la potasse jusqu'à ce qu'elle soit dissoute, et ensuite de l'alcool. La solution abandonnée sous une cloche à côté de la chaux dépose des cristaux qui, recristallisés dans l'alcool faible, se présentent sous la forme d'une masse soyeuse. Ce composé se dissout dans l'eau ; sa solution est alcaline et est décomposée par l'acide acétique avec dépôt d'allantoïne.

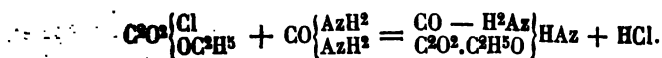
Acide allantoïque. Lorsqu'on dissout l'allantoïne dans un excès de potasse et qu'on abandonne la liqueur pendant quelques jours, l'acide acétique ne précipite plus d'allantoïne dans la solution. Mais en ajoutant de l'alcool au liquide acidulé par l'acide acétique, et en l'exposant dans une atmosphère sèche, on obtient des croûtes cristallines dures. Recristallisé, ce corps est neutre et renferme $C^6H^7Kaz^4O^4$; à 100° il ne perd pas de son poids. L'eau mère de ce produit ne renferme ni urée, ni acide oxalique, et l'on en obtient presque la quantité théorique. Ce corps est le sel de potassium de l'acide allantoïque, qui ne diffère de l'allantoïne que par H^2O . Le sel de calcium est très-soluble dans l'eau ; l'alcool précipite de la solution une masse pâteuse. Les sels d'argent et de plomb sont cristallins. — L'acide allantoïque possède les mêmes propriétés que l'acide hydantoïque, mais en diffère par sa composition.

En oxydant l'allantoïne en solution potassique par le prussiate rouge de potassium, l'auteur a obtenu en petite quantité un sel gélatineux très-soluble dans l'eau ; l'acide acétique précipitait de cette solution un sel acide. Ce sel n'a pu être étudié parce qu'il se forme en trop petite quantité ; il est peut-être identique avec le lantanurate de potassium de M. Schlieper.

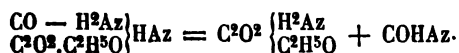
Synthèse de l'acide oxalorique, par M. L. HENRY (1).

Le chlorure d'oxéthylalyle $C^2O^2 \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \diagup \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{smallmatrix}$ réagit énergiquement sur l'urée, sans qu'il se dégage d'acide chlorhydrique, celui-ci restant uni à une partie de l'urée, dont il faut en conséquence employer un excès pour décomposer tout le chlorure. On obtient une masse cristalline à laquelle l'eau ou l'alcool enlève l'urée en excès, tandis qu'il reste une portion insoluble à froid, qui cristallise dans l'eau bouillante et qui constitue l'oxalurate d'éthyle :

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. iv, p. 644 (1871), n° 12.



L'oxalurate d'éthyle cristallise en aiguilles blanches et soyeuses; l'alcool bouillant le laisse déposer à l'état d'une poudre cristalline. Il est peu soluble dans l'eau froide et dans l'alcool, à peu près insoluble dans l'éther. Les acides et les alcalis le dissolvent facilement. Chauffé à 160-170°, il fond et se décompose en donnant de l'oxaméthane ou ses produits de décomposition, et un résidu formé d'acide cyanurique.



L'eau bouillante le décompose et les eaux mères d'où il cristallise sont acides.

L'auteur a tenté en vain d'obtenir l'acide oxalurique en chauffant de l'oxaméthane avec de l'urée à 150°.

Si l'acide parabanique est le nitrile de l'acide oxalurique, on doit pouvoir l'obtenir par l'action du chlorure oxéthylloxalique sur la cyanamide.

Sur le sulfoforme et le cyanoforme, par M. Fr. PFANKUCH (1).

L'auteur a fait agir en tubes scellés du soufre sur l'iodoforme à une température inférieure au point de fusion du soufre. Le produit traité par de l'eau bouillante additionnée d'un peu de soude, puis par l'éther pour enlever l'excès d'iodoforme, fournit une masse jaunâtre soluble dans le sulfure de carbone et s'en déposant en beaux cristaux. Ceux-ci ont pour composition $\text{C}^{\text{H}}\text{H}^{\text{H}}\text{S}^{\text{S}}$.

En chauffant de l'iodoforme avec du cyanure de mercure, en tubes scellés, l'auteur a obtenu un corps qui représente une combinaison de cyanoforme et d'iodure de mercure $[\text{CH}(\text{CAz})^{\text{H}}]^{\text{H}}[\text{HgI}^{\text{H}}]^{\text{H}}$. Ce corps cristallise en belles aiguilles d'un aspect soyeux, jaunissant à la lumière. L'eau lui enlève de l'iodure de mercure.

Sur la nitration du chloroforme, par M. J. MILLS (2).

On chauffe pendant 120 heures, vers 100°, 7 vol. de chloroforme avec 16 vol. d'acide nitrique chargé de vapeurs nitreuses, en inclinant les tubes à 30°. Le produit lavé à l'eau et séché est rectifié. Il passe d'abord du chloroforme, puis une petite quantité d'un liquide dense

(1) *Journal für praktische Chemie*, nouv. sér., t. IV, p. 38 (1871), n° 11.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLX, p. 117. Octobre 1871.

et incolore, qui est de la chloropictine CCl^3AzO^3 . Elle bout à $110^{\circ},5$.

L'acide nitrique exempt de vapeurs nitreuses donne à peine des traces de chloropictine.

Produits de l'électrolyse de l'acétate de potasse,

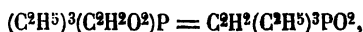
par MM. Th. KEMPF et H. KOLBE (1).

M. Kolbe a fait voir, il y a 25 ans, que l'électrolyse d'une solution concentrée d'acétate de potasse donne, comme produits principaux, du méthyle et de l'acide carbonique, et en outre, une petite quantité d'un gaz qu'il a envisagé comme de l'oxyde de méthyle.

L'expérience a été répétée. Les gaz, se dégageant au pôle positif, furent dirigés, après dessiccation, dans un tube bien refroidi et de là dans de la potasse, puis dans de l'acide sulfurique. Les produits condensés sont un mélange d'acétate, de formiate et de carbonate de méthyle. Le méthyle est en outre mélangé d'éthylène qui peut résulter d'une oxydation : $\text{CH}^3.\text{CH}^3 + \text{O} = \text{CH}^3.\text{H.C} + \text{H}^2\text{O}$, et qui a été transformé en bromure. Enfin, l'acide sulfurique renfermait un acide que les auteurs pensent être l'acide iséthionique.

Sur la bétaine phosphorée, par M. Arth.-H. MEYER (2).

Dans le cours de ses recherches sur les bases phosphorées, M. Hofmann a obtenu, par l'action de l'acide monochloracétique sur la triéthylphosphine, le chlorure d'une base renfermant $(\text{C}^2\text{H}^5)^3(\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2)\text{PCL}$. Ce chlorure donnait par l'oxyde d'argent, non le dérivé hydroxylé, mais un corps en dérivant par élimination de HCl :



qui représente le glycocolle phosphoré triéthylque. M. Hofmann a obtenu de même, en partant de la triéthylamine, le glycocolle triéthylque. La combinaison méthylque correspondante (oxynévrine) s'obtient comme on sait par oxydation de la choline, et est identique avec la bétaine de M. Scheibler. Pour compléter l'histoire de ces corps, l'auteur a cherché à préparer la phosphocholine, en partant de la triméthylphosphine. Celle-ci a été préparée par l'action de l'iodure de phosphonium sur l'alcool méthylique, d'après le nouveau procédé de M. Hofmann.

(1) *Journal für praktische Chemie*, nouv. sér., t. IV, p. 46 (1871), n° 11.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 734 (1871), n° 13.

Action de l'acide chloracétique sur la triméthylphosphine. Si l'on chauffe un mélange de ces deux corps à 100° pendant cinq à six heures, ou obtient une masse déliquescence parsemée de cristaux. Le produit brut fut dissous dans l'eau et additionné de chlorure de platine, qui donna un précipité cristallin jaune-orange; ce dernier fut purifié par cristallisation dans l'eau bouillante; celle-ci l'abandonna en cristaux rhomboïdaux ayant pour composition $2[C^2H^2(CH^3)^3PO^2, HCl], PCl^4$.

On obtient le chlorure de la base en décomposant ce chloroplatinate par H^2S et concentrant dans le vide; il forme une masse cristalline déliquescence. Le chloraurate cristallise en longues aiguilles jaunes.

La base libre, obtenue en transformant le chlorure en sulfate et traitant ce dernier par la baryte, puis évaporant la solution dans le vide, forme une belle masse cristalline radiée.

L'*iodure* $C^2H^2(CH^3)^3PO^2, HI$ cristallise en lamelles solubles dans l'eau.

L'*azotate* est soluble et cristallisable.

Sur les produits de la distillation de l'alcool brut,
par M. A. KÉKULÉ (1).

M. Weinzierl a isolé les produits les plus volatils de l'alcool brut (Vorlauf) et a obtenu quelques corps dont MM. Kraemer et Pinner ne font pas mention dans leur mémoire sur les produits de distillation de l'alcool brut (2). Ces substances ont été remises à l'auteur, qui les a étudiées. Il a trouvé à côté de l'aldéhyde, de la métaldéhyde et de la paralaldéhyde. Le produit passant de 40 à 50° montrait à la distillation les mêmes phénomènes que l'aldéhyde mélangée d'un peu d'acide chlorhydrique, d'oxychlorure de carbone, etc. Il paraît donc exister dans ce produit un corps volatil agissant sur l'aldéhyde comme le fait l'acide chlorhydrique; ce corps paraît se décomposer après quelque temps. C'est peut-être un composé oxygéné de l'azote, résultant de la fermentation nitreuse.

L'auteur suppose que l'acétal trouvé par MM. Kraemer et Pinner dans l'alcool brut n'était autre chose que de la paralaldéhyde. Il croit que l'aldéhyde contenue dans l'alcool brut ne se forme pas dans les filtres remplis de charbon, mais qu'elle se produit déjà dans la fermentation par l'action de l'acide nitrique, contenu dans les mélasses, sur l'alcool.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 718 (1871), n° 13.

(2) *Bulletin de la Société chimique* [2], t. XIII, p. 341, et t. XIV, p. 232.

Sur le même sujet, par MM. G. KRAEMER
et A. PINNER (1).

Les auteurs rejettent la supposition de M. Kekulé et maintiennent le fait de la présence de l'acétal dans les parties les plus volatiles de l'alcool brut. Ce fait s'explique facilement. Les auteurs ont constaté que l'alcool et l'aldéhyde se combinent à froid au bout de quelques mois et donnent de l'acétal. Les portions les plus volatiles de l'alcool brut, lorsqu'elles viennent d'être obtenues, ne renferment pas d'acétal, mais ce corps s'y trouve toujours au bout de quelques mois.

Les auteurs maintiennent aussi l'explication qu'ils ont donnée pour la présence de l'aldéhyde dans l'alcool brut. Les produits étudiés provenaient de l'alcool de pommes de terre; ces dernières renfermant très-peu de nitrates, l'aldéhyde ne peut pas s'être formée par l'oxydation de l'alcool sous l'influence de l'acide nitrique. L'oxydation de l'alcool en présence de l'air et du charbon de bois n'a d'ailleurs rien d'in vraisemblable.

Sur les modifications polymères de l'aldéhyde,
par MM. A. KEKULÉ et Th. ZINCKE (2).

Les anciennes indications sur les polymères de l'aldéhyde diffèrent tellement, qu'on a été obligé d'en admettre cinq modifications : 1° un polymère liquide bouillant à 81° (Liebig); 2° l'étalaldéhyde, fusible à 2°, bouillant à 94° (Fehling); 3° la paralaldéhyde, bouillant à 125° (Weidenbusch); 4° la métaldéhyde (Liebig); 5° l'acralaldéhyde (Bauer).

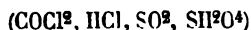
Des recherches plus récentes de MM. Geuther et Cartmel et de M. Lieben faisaient supposer l'identité des substances décrites par Fehling et Weidenbusch. La cinquième modification est, d'après les recherches récentes de M. Kekulé, de l'aldéhyde crotonique C^4H^6O . Les auteurs, d'après leurs expériences, n'admettent que deux polymères de l'aldéhyde : la paralaldéhyde et la métaldéhyde.

L'aldéhyde pure ne subit aucune altération, par le froid, par la chaleur ou par le temps; ce n'est qu'en présence de certaines substances qu'elle se polymérise; il se forme presque toujours les deux modifications. La métaldéhyde prend naissance surtout à froid, la paralaldéhyde à une température élevée.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 787 (1871), n° 14.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. III, p. 468, n° 9 (1870). — La publication de cet extrait et du suivant a été retardée par des circonstances accidentelles.

Paraldéhyde. Les auteurs ont déjà indiqué, dans leur mémoire sur le chloracétène, qu'un grand nombre de substances



transforment l'aldéhyde en paraldéhyde; le chlorure de zinc agit comme l'acide chlorhydrique; le chlorure de calcium, l'acétate de potassium, l'acide acétique ne fournissent pas de paraldéhyde. Cette polymérisation est assez complète, mais la purification de la paraldéhyde ne peut se faire par la distillation seule, parce qu'une partie se change par réaction inverse en aldéhyde. Il faut laver le produit avec de l'eau, et distiller la couche surnageante, ou bien faire cristalliser la paraldéhyde par le froid, la séparer et la fractionner.

La paraldéhyde fond à $10^{\circ},5$ et bout à 128° ; de petites quantités d'eau ou d'aldéhyde changent ces propriétés: l'eau en abaisse notablement le point de fusion, l'aldéhyde le point d'ébullition. Densité à $15^{\circ} = 0,998$. Elle est moins soluble dans l'eau à chaud qu'à froid: une solution saturée à froid en dépose environ la moitié lorsqu'on la chauffe. Les auteurs ont confirmé les indications sur la densité de vapeur de la paraldéhyde, sur sa transformation en aldéhyde sous l'influence de SH^2O^4 , ZnCl_2 , COCl_2 , etc., sur l'action du perchlorure de phosphore et de l'acide chlorhydrique.

Métaldéhyde. Elle se forme toutes les fois que l'aldéhyde, mise en contact avec HCl , COCl_2 , SO_2 , CaCl_2 , ZnCl_2 , etc., est exposée pendant quelque temps à une température au-dessous de 0° ; mais ce n'est jamais qu'une petite quantité d'aldéhyde qui subit cette transformation, et la métaldéhyde, une fois formée, peut disparaître de nouveau par une élévation de température. Elle se dépose en fines aiguilles blanches; en employant le chlorure de calcium, on obtient des prismes plus grands et transparents. La métaldéhyde est insoluble dans l'eau; l'alcool, l'éther, le chloroforme, la benzine et le sulfure de carbone la dissolvent à froid en petite quantité, plus facilement à chaud. Ces dissolutions déposent par le refroidissement des aiguilles fines et longues. Lorsqu'on chauffe la métaldéhyde subitement, elle se sublime en flocons formés de fines aiguilles. Vers $112-115^{\circ}$, cette sublimation est encore très-sensible; elle a même lieu, mais lentement, à 100° . Une partie de la métaldéhyde se change toujours en aldéhyde. En vase clos, vers 112 à 115° , cette transformation est complète au bout de quelques heures. Ces propriétés rendent impossible la détermination de la densité de vapeur de la métaldéhyde.

Distillée avec un peu d'acide sulfurique, elle donne de l'aldéhyde;

sous l'influence de l'oxychlorure de carbone ou de l'acide chlorhydrique, elle fournit un mélange d'aldéhyde et de paralaldéhyde. Le perchlorure de phosphore la transforme en chlorure d'éthylidène.

Sur les produits de réduction de l'éther silicique et sur quelques-uns de leurs dérivés, par M. A. LADENBURG (1).

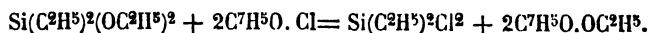
MM. Friedel et Ladenburg ont fait connaître, il y a quelques années, l'éthersilico-propionique, obtenu par l'action du zinc-éthyle et du sodium sur la chlorhydrine $\text{Si}(\text{OC}^2\text{H}^5)_2\text{Cl}$; ils ont obtenu en même temps une matière plus riche en carbone et en hydrogène, probablement $\text{Si}(\text{C}^2\text{H}^5)_2(\text{OC}^2\text{H}^5)_2$, résultant d'une réduction de l'éther silico-propionique $\text{SiC}^2\text{H}^5(\text{OC}^2\text{H}^5)_2$. C'est dans le but de vérifier cette supposition et d'obtenir les dérivés de réduction $\text{Si}(\text{C}^2\text{H}^5)_2(\text{OC}^2\text{H}^5)_2$ et $\text{Si}(\text{C}^2\text{H}^5)_3\text{OC}^2\text{H}^5$, que l'auteur a soumis l'éther silicique à l'action du zinc-éthyle et du sodium.

La réaction s'établit facilement à chaud, avec dégagement de gaz. Après plusieurs heures le produit est distillé. Sa composition et ses propriétés sont différentes, suivant la quantité de zinc-éthyle entrée en réaction. Pour obtenir un produit constant, il faut employer molécules égales de zinc-éthyle et d'éther silicique, et traiter une seconde fois le produit de la même manière.

Le premier produit de réduction est l'éther silico-propionique, donnant de l'acide silico-propionique par l'action de la potasse.

Le second produit, qui s'obtient plus difficilement, est $\text{Si}(\text{C}^2\text{H}^5)_2(\text{OC}^2\text{H}^5)_2$. Il bout à $155^{\circ},5$; sa densité de vapeur, prise par la méthode de M. Hofmann, a été trouvée égale à 179,0 (densité théorique = 176,0). Densité du liquide à 0° = 0,8752. L'auteur donne à ce produit le nom d'*éther silico-diéthylacétonique* (silicium-diæthylketonæther). Il est inaltérable à l'air, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther. Il se distingue de l'éther silico-propionique en ce qu'il n'est pas attaqué par AzH^3 et qu'il ne donne pas d'acide silico-propionique par l'action de l'acide sulfurique; en outre, la potasse bouillante ne l'attaque que très-lentement, en donnant de l'acide silico-propionique.

Ce nouvel éther, traité par les chlorures d'acides (acétique ou benzoïque), échange ses groupes (OC^2H^5) contre du chlore :

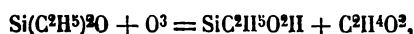


La réaction a lieu à 200° et, suivant la proportion de chlorure employé, on obtient $\text{Si}(\text{C}^2\text{H}^5)_2\text{C}^2\text{H}_3\text{OCl}$ ou $\text{Si}(\text{C}^2\text{H}^5)_2\text{Cl}_2$. La première com-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. iv, p. 726 (1871), n° 13.

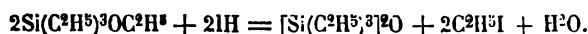
binaison bout à 148°, et la seconde, ou chlorure de silicium-diéthyle, à 129°. Ces deux produits sont des liquides fumant à l'air, brûlant avec une flamme verdâtre, avec un résidu de silice. L'eau et l'alcool les décomposent. Chauffés avec un mélange d'acide et d'anhydride acétiques, ils échangent leur chlore contre de l'oxacétyle; ces produits n'ont pas encore été étudiés.

Le produit de décomposition par l'eau est un sirop épais, inodore, ne se concrétant pas à — 15° et bouillant bien au delà du point d'ébullition du mercure. Son analyse conduit approximativement à la formule $\text{Si}(\text{C}^2\text{H}^5)_2\text{O}$; le même corps paraît se produire, en même temps que l'iode d'éthyle, par l'action de IH concentré sur $\text{Si}(\text{C}^2\text{H}^5)_2(\text{OC}^2\text{H}^5)_2$. Il doit être identique avec celui que MM. Friedel et Crafts ont obtenu par l'oxydation du silicium-éthyle. L'auteur le nomme *silico-diéthylacétone*, quoiqu'il ne présente qu'une seule des réactions des acétones: l'oxydation sous l'influence des alcalis, qui donne naissance à de l'acide silico-propionique, en même temps qu'à un acide volatil. Cette réaction peut se représenter par l'équation:



qui rend aussi compte de la production d'acide silico-propionique par l'action de la potasse sur $\text{Si}(\text{C}^2\text{H}^5)_2(\text{OC}^2\text{H}^5)_2$.

En continuant l'action réductrice du sodium en présence du zinc-éthyle, on obtient, quoique difficilement, l'*ether silico-heptylique* $\text{Si}(\text{C}^2\text{H}^5)_3\text{OC}^2\text{H}^5$ bouillant à 153°. Densité de vapeur = 161,1 (densité théorique = 160). Densité de liquide à 0° = 0,8414. Il se distingue du silicium-éthyle par l'action de IH et de H^2SO^4 . Ces réactifs n'attaquent pas ce dernier, tandis que l'ether silico-heptylique est dissous par l'acide sulfurique et attaqué par IH suivant l'équation



L'oxyde de silicium-triéthyle, déjà obtenu par MM. Friedel et Crafts, puis par MM. Friedel et Ladenburg, se prépare ainsi facilement. Il bout à 224-229°. Densité à 0° = 0,8831.

L'auteur termine en appelant l'attention sur les régularités des propriétés physiques que présentent les différents termes de la série des dérivés éthyliques du silicium:

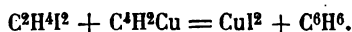
		Point d'ébullition.	Densité à 0°.
Ether orthosilicique	$\text{Si}(\text{C}^2\text{H}^5)_4\text{O}^4$	166°,5	0.9676
Ether silicopropionique	$\text{Si}(\text{C}^2\text{H}^5)_4\text{O}^3$	158°,5	0.9207
Ether silicodiéthylacétonique	$\text{Si}(\text{C}^2\text{H}^5)_4\text{O}^2$	155°,5	0.8752
Ether silicoheptylique	$\text{Si}(\text{C}^2\text{H}^5)_4\text{O}$	153°	0.8414
Silicium-éthyle	$\text{Si}(\text{C}^2\text{H}^5)_4$	152°,5	0.7657

Préparation des bases éthyléniques en grand,par **M. A. W. HOFMANN** (1).

La fabrication du chloral donne naissance à de grandes quantités de chlorure d'éthyle, que l'auteur a déjà utilisé pour la préparation en grand des bases éthyléniques. Il se produit en outre des quantités notables de chlorure d'éthylène et de chlorure d'éthylidène. L'auteur a eu à sa disposition 30 kilog. de ces produits secondaires, bouillant de 70 à 100° et provenant de la fabrique de M. Schering. Ces produits furent chauffés pendant six à huit heures à 110°, avec un excès d'ammoniaque alcoolique. On obtint ainsi un liquide brun qui fut distillé, après filtration du sel ammoniac, pour en chasser l'alcool et les chlorures non attaqués. Le résidu fournit de petites aiguilles qui furent soumises à des recrystallisations dans l'eau, et qui constituent le chlorhydrate d'éthylène-diamine $(C^2H^4)H^4Az^2, 2HCl$. En grand, ce sel cristallise en aiguilles de 10 à 15 centimètres de long. Les dernières eaux mères de ce sel fournissent les chlorhydrates des bases supérieures de l'éthylène.

Action de l'iodure d'éthylène sur l'acétylénure de cuivre,par **MM. E. CARSTANJEN** et **A. SCHERTEL** (2).

Cette action a été tentée dans l'intention d'arriver à un isomère de la benzine :



Les deux corps furent chauffés, en présence d'éther, dans des tubes scellés, à 85-95°, température de décomposition de $C^2H^4I^2$. Après cinq à six heures, la couleur de l'acétylénure de cuivre a disparu, et les tubes renferment de l'iodure de cuivre et un liquide limpide. A l'ouverture des tubes, il s'échappe un gaz combustible. Après l'évaporation de l'éther, il reste de beaux prismes groupés concentriquement; ce corps se volatilise sans se décomposer et sans fondre. Il renferme de l'iode. Chauffé avec de la chaux, il répand une odeur très-prononcée, différente de celle de l'acétylène.

Sur le chlorure d'éthyle monochloré,par **M. W. WOLTERS** (3).

Dans l'intention de comparer les dérivés chlorés du chlorure d'éthyle à ceux du chlorure d'éthylène, l'auteur a fait agir le chlore sur le

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 666 (1871), n° 12.(2) *Journal für praktische Chemie*, nouv. sér., t. IV, p. 47 (1871), n° 11.(3) *Journal für praktische Chemie*, nouv. sér., t. IV, p. 57 (1871), n° 12.

chlorure d'éthyle. Les portions du produit distillant d'abord à 93-108° se partagèrent par la distillation en produits passant plus haut et plus bas, mais elles ne donnèrent pas de chlorure d'éthylidène pur. Celui-ci fut obtenu bouillant à 64°, lorsqu'on traita le produit impur par du mercure, qui, d'après l'auteur, décompose le chlorure d'éthyle. Traité par l'oxyde d'argent, il donne de l'acétate d'argent; la potasse produit une réaction analogue, et dans ce dernier cas, l'oxygène de l'air intervient probablement pour oxyder l'aldéhyde primitivement formée.

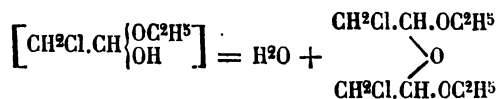
L'auteur a obtenu avec ce chlorure et l'acétate de plomb des éthers dont l'un est cristallisable; il n'a pas encore recherché si ces éthers retiennent du chlore.

Recherches sur l'éther bichloré, par M. ABELJANZ (1).

L'auteur, continuant ses recherches sur l'éther bichloré (2), a fait agir sur ce corps la potasse en solution très-concentrée. La réaction est très-énergique, le mélange entre en ébullition et brunit. Lorsqu'on distille la masse, il passe au-dessous de 100° un liquide limpide; à une température plus élevée, le produit distillé se sépare en deux couches: une huile lourde recouverte par de l'eau. L'huile passe principalement entre 150 et 175° et se scinde, par une série de distillations fractionnées, en deux corps: l'un, $C^4H^9ClO^3$, passe de 151 à 155°, et l'autre distille entre 163 et 165°; ce dernier renferme $C^8H^{16}Cl^2O^3$.

Le premier est l'alcoolate de monochloraldéhyde ou l'éther oxychloré β , isomérique avec l'alcoolate de monochloraldéhyde de M. Jacobsen, bouillant de 93 à 96°.

Le corps $C^8H^{16}Cl^2O^3$ est identique avec le corps décrit par M. Jacobsen, qui se forme par la condensation avec élimination d'eau, de deux molécules d'alcoolate de monochloraldéhyde:



Le produit passant avant 100°, qui a été mentionné plus haut, possède une odeur aldéhydique; mais l'auteur n'a pu isoler l'alcoolate de monochloraldéhyde ou l'éther oxychloré α de M. Jacobsen. Il renferme principalement de l'alcool et une petite quantité du corps $C^8H^{16}Cl^2O^3$.

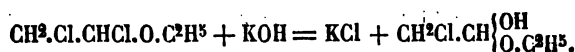
(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 623 (1871), n° 11.

(2) Voir: *Bulletin de la Société chimique* [2], t. XV, p. 74, et t. XV, p. 213.

En décomposant l'éther bichloré par l'eau, il a obtenu une petite quantité d'alcoolate de monochloraldéhyde, mais cette proportion diminuait à chaque distillation. Ce corps se transforme donc dans ces circonstances en $C^8H^{16}Cl^2O^3$.

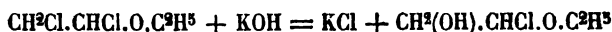
L'action de la potasse sur l'éther bichloré ne donne pas lieu à la formation d'acide acétique, comme M. Lieben l'avait indiqué, car l'auteur n'a jamais pu trouver (même en opérant sur 600 grammes d'éther bichloré) un acide dans le résidu solide de la distillation. Ce résidu contient du chlorure et du glycolate de potassium, et des matières visqueuses brunes.

D'après ces résultats, la décomposition de l'éther bichloré sous l'influence de la potasse peut être exprimée par l'équation :



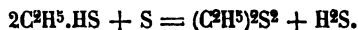
L'éther oxychloré α , formé en premier lieu, se décompose en partie en alcool et en aldéhyde chlorée, et cette dernière à son tour produit, sous l'influence de la potasse, de l'acide glycolique et des matières résineuses. La plus grande partie de l'alcoolate d'aldéhyde chlorée se condense et donne ainsi le corps $C^8H^{16}Cl^2O^3$. Enfin, une petite quantité du produit de la réaction primitive reste non altérée et se trouve dans le liquide passant au-dessous de 100° .

Quant à l'éther oxychloré β , il est le produit d'une autre réaction, qui a lieu en même temps que la première :



Sur les sulfures d'éthyle, par M. M. MUELLER (1).

Le soufre se comporte très-différemment avec les divers sulfures d'éthyle. Si l'on chauffe un atome de soufre avec deux molécules de mercaptan, à 150° , il se forme du bisulfure d'éthyle et de l'hydrogène sulfuré :



Le monosulfure d'éthyle n'est pas modifié par le soufre.

Le bisulfure donne une huile jaunâtre s'altérant par la distillation. Cependant, avec la vapeur d'eau, cette distillation peut s'opérer. Ce composé est du trisulfure d'éthyle, encore peu connu. Pour l'obtenir pur, l'auteur distille un mélange de foie de soufre et de sulfovinat de potasse ; le produit distillé, qui est un mélange de bisulfure et de tri-

(1) *Journal für praktische Chemie*, nouv. sér., t. iv, p. 39 (1871), n° 11.

sulfure d'éthyle, est ensuite chauffé à 150° avec du soufre dans des tubes scellés. Enfin, le produit est distillé dans un courant de vapeur d'eau ou, mieux encore, avec de l'alcool.

Le mercure métallique agité avec le trisulfure d'éthyle lui enlève lentement un atome de soufre; on arrive plus rapidement à ce résultat par l'action du cuivre en tournures, à 150°. Il en est de même de la potasse aqueuse; la potasse alcoolique paraît agir différemment. Lorsqu'on le met en suspension dans l'eau et qu'on ajoute de l'acide azotique fumant, le tiers du soufre est oxydé à l'état d'acide sulfurique; en même temps il se forme de l'acide éthylsulfonique, qu'on peut préparer ainsi facilement en oxydant le produit brut de la distillation du sulfovinat avec du foie de soufre. L'oxyde d'argent enlève de même un atome de soufre et transforme le reste de la molécule en acide éthylsulfonique.

Chauffé avec du cyanure de potassium, il donne du sulfocyanate de potassium et du bisulfure d'éthyle.

Le mercaptan n'agit pas à 150° sur le trisulfure d'éthyle; il aurait pu se former du bisulfure et de l'acide sulhydrique.

**Nouveaux dérivés du chlorure de carbone,
par MM. K. HOCH et H. KOLBE (1).**

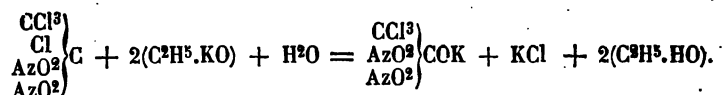
Les auteurs ont tenté vainement d'obtenir la combinaison amidée correspondante au dinitrochlorure de carbone $\text{C}^2\text{Cl}^4(\text{AzO}^2)^2$ (2).

Lorsqu'on ajoute du dinitrochlorure de carbone à une solution alcoolique concentrée de potasse, il se produit une vive réaction et le liquide se colore en rouge. Pour diminuer l'intensité de la réaction, la potasse alcoolique fut additionnée d'un peu d'eau et maintenue froide; le dinitrochlorure se dissout alors, et lorsqu'on évapore en bain-marie la liqueur alcaline, on obtient une masse cristalline formée de chlorure de potassium et de longs cristaux prismatiques. Ceux-ci purifiés par plusieurs cristallisations donnèrent à l'analyse (dosage de K et de Az) des nombres conduisant à la formule $\frac{\text{CCl}^3}{(\text{AzO}^2)^2}\text{COK}$, qu'on peut envisager comme représentant le sel potassique d'un acide trichloracétique dans lequel un atome d'oxygène est remplacé par $(\text{AzO}^2)^2$, soit $\text{CCl}^3.\text{C}(\text{AzO}^2)^2\text{OH}$; ou la combinaison potassique de l'alcool trichloronitroéthylque $\frac{\text{CCl}^3}{(\text{AzO}^2)^2}\text{COH}$.

(1) *Journal für praktische Chemie*, nouv. sér., t. IV, p. 60 (1871), n° 12.

(2) *Bulletin de la Société chimique*, t. XIII, p. 53.

Cette combinaison est formée d'après l'équation :



Le chlorure de carbone lui-même, traité par la potasse alcoolique, donne également du chlorure de potassium et un sel potassique cristallisé en aiguilles, renfermant peut-être $\left. \begin{array}{c} \text{CCl}^3 \\ \text{Cl}^2 \end{array} \right\} \text{COK}$.

Sur le tétrabromure de carbone,
par **MM. Th. BOLAS** et **Ch.-E. GROVES** (1).

Action du brome sur le sulfure de carbone. — Les auteurs ont annoncé que le brome n'agit pas sur le sulfure de carbone. Cependant si, après avoir chauffé les deux corps pendant plusieurs heures vers 200°, on laisse évaporer lentement le mélange, au lieu de le distiller, il reste un peu de tétrabromure de carbone. Les auteurs ont montré l'influence favorable qu'exerce le tribromure d'antimoine sur cette formation. Les bromures de bismuth, d'arsenic, d'or, de platine, de cadmium, de zinc, peuvent remplacer le tribromure d'antimoine, mais l'agent le plus actif est le bromure d'iode. L'intervention du fer, de l'étain, du phosphore et du soufre ne produit que de petites quantités de CBr^4 .

On chauffe par exemple pendant 60 heures, à 190°, une molécule CS^2 avec un poids atomique de bismuth et 9 de brome, puis on distille le produit après saturation par de la soude.

Décomposition de la bromopictine. — Ce corps se décompose avec explosion lorsqu'on le chauffe au-dessus de 100°; pourtant, si on le chauffe lentement, il peut se décomposer tranquillement, en se colorant par du brome libre. Si l'on cesse alors de chauffer, la réaction continue et il distille un liquide rouge foncé, en même temps qu'il se dégage du bioxyde d'azote et de l'acide carbonique. Quand la réaction est terminée, on chauffe de nouveau pendant environ 40 heures, jusqu'à ce que le résidu se solidifie par l'addition d'eau. Le liquide qui reste dans le ballon renferme du brome et du tétrabromure de carbone, qu'on isole en neutralisant le brome par de la soude. Le rendement en CBr^4 est de 30 %.

Quant au liquide distillé, il passe presque entièrement à 56°,5 lorsqu'on le rectifie, et renferme 92,84 % de brome. Il donne avec l'eau

(1) *Journal of the Chemical Society*. Septembre 1871. — Voyez *Bulletin de la Société chimique*, t. xiv, p. 223.

une solution jaune qui renferme de l'acide bromhydrique et de l'acide azotique. Il a une odeur irritante et attaque rapidement le caoutchouc. Sa composition répond sensiblement à la formule AzOBr^4 , qui exige 91,42 % de brome.

Action du brome sur l'iodoforme. — Serullas, puis M. Bouchardat, ont fait voir que le brome peut remplacer une partie de l'iode dans l'iodoforme, et donner CBr^2IH . Lorsqu'on mélange 6 p. de brome avec 1 p. d'iodoforme, le mélange s'échauffe et il se sépare de l'iode. En fermant alors le tube et le chauffant à 180° pendant 70 heures, on obtient du tétrabromure de carbone; à l'ouverture du tube, il se dégage de l'acide bromhydrique.

Action du brome d'iode et du brome sur le chloroforme. — On chauffe à 150° du chloroforme avec 1 p. d'iode et 3 p. de brome; après trois heures on ouvre les tubes pour donner issue aux gaz formés, puis on les scella de nouveau et l'on continua à chauffer. Le produit de la réaction distille de 95° à 200° ; tout le chloroforme s'est donc transformé; les portions distillant aux températures les plus élevées fournissent des cristaux de tétrabromure de carbone; mais celui-ci paraît mélangé de CBr^3Cl .

Le tétrabromure de carbone bout à $189^\circ,5$, mais en perdant du brome; sous une pression de 50 millim. il bout à $101^\circ,75$, et sous une pression de 380 millim., à 160 - 161° . La lumière directe du soleil paraît l'altérer. Sa densité à 14° est égale à 3,42.

Sulfobromure de carbone. — Par l'action du brome sur le sulfure de carbone, en présence du bromure d'iode, on n'obtient pas immédiatement du tétrabromure de carbone. Si l'on enlève l'excès de brome et d'iode par de la soude très-étendue, sans que la solution devienne alcaline, il se sépare une huile jaunâtre distillant après dessiccation, de 150 à 165° , mais en se décomposant. Ce liquide paraît être un mélange de tétrabromure et de sulfobromure de carbone CBr^2S ; ce dernier est décomposé par la soude en excès.

Lorsqu'on chauffe à 100° du sulfure de carbone avec du bromure d'iode et de l'eau, on n'obtient pas de tétrabromure de carbone; il se dégage de l'acide bromhydrique, mélangé peut-être d'oxybromure de carbone. Les auteurs pensent que ce dernier corps doit se produire par l'action de l'acide sulfurique sur le tétrabromure, de même que M. Schutzenberger a obtenu du phosgène par l'action de cet acide sur CCl^4 .

Le tétrabromure de carbone réagit sur l'oxalate d'argent en donnant un dégagement de gaz et une substance d'une odeur irritante particu-

lière. Une expérience faite avec 6 grammes de mélange produisit une explosion des plus violentes.

L'aniline réagit plus facilement sur le tétrabromure que sur le tétrachlorure de carbone en produisant, comme celui-ci, de la triphénylguanidine. Le mélange chauffé à l'ébullition se colore en rouge; lorsque la réaction est terminée, il se prend en masse par le refroidissement. Le produit se dissout dans l'eau et donne la base libre par l'addition de potasse caustique. On sépare l'aniline en excès par distillation dans la vapeur d'eau.

L'ammoniaque alcoolique donne comme produit principal du bromoforme, et il se produit en outre du bromure d'ammonium et une petite quantité de guanidine ou carbotriamine. Le bromoforme est principalement dû à l'action de l'alcool qui, d'après une expérience directe, a lieu suivant l'équation

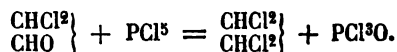


Extraction du brome des résidus. — Les auteurs remplacent le procédé habituel par le suivant. A la solution des bromures alcalins on ajoute des cristaux de bichromate de potasse, puis, peu à peu, de l'acide sulfurique en excès, étendu de son volume d'eau; puis l'on distille.

Action du perchlorure de phosphore sur la dichloraldéhyde,
par MM. E. PATERNO et G. PISATI (1).

La dichloraldéhyde fut préparée en distillant le dichloracétal avec de l'acide sulfurique. Le produit fut traité par l'anhydride phosphorique et distillé de nouveau; les portions distillant à 88-90° furent recueillies à part. La dichloraldéhyde, ainsi obtenue, fut traitée par le perchlorure de phosphore dans un ballon adapté à un réfrigérant ascendant. Le produit de la réaction, traité par l'eau, fut soumis à la distillation. Il passa avec la vapeur d'eau une huile qui, séchée sur du chlorure de calcium et rectifiée, distilla à 147°. Le résidu de la première distillation avec l'eau fournit encore une petite quantité d'un produit bouillant à 250°.

Le produit bouillant à 147° (pression de 760 millim.) renferme $\text{C}^2\text{H}^2\text{Cl}^4$ et est formé d'après l'équation



(1) *Gazetta chimica Italiana*, t. 1 (1871). — *Zeitschrift für Chemie*, t. VII, p. 385 (1871), n° 13.

C'est un liquide incolore, très-réfringent, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther; son odeur rappelle celle du chloroforme. Densité à 0° = 1,614; à 24°,3 = 1,578; à 100°,1 = 1,522. Le point d'ébullition est le même que celui du tétrachlorure d'acétylène, décrit par MM. Berthelot et Jungfleisch; les auteurs en ont établi l'identité par l'action de la potasse alcoolique, qui dans les deux cas fournit $\text{C}^2\text{HCl}.\text{Cl}^2$ bouillant à 38°. Ces produits paraissent aussi, d'après les recherches de M. Geuther, identiques avec le chlorure d'éthyle trichloré.

Le produit C^2HCl^3 fut traité par un excès de perchlorure d'antimoine. Il s'établit une vive réaction, et le produit de la réaction, additionné d'eau, laisse séparer une huile bouillant à 158° et ayant pour composition C^2HCl^3 ; c'est le même corps qu'a obtenu M. Paterno, en traitant le chloral par PCl^5 .

Le produit bouillant à 250°, $\text{C}^4\text{H}^4\text{Cl}^6\text{O}$, se forme surtout lorsque la dichloraldéhyde est saturée d'acide chlorhydrique.

Préparation de l'iodure de méthylène,
par M. J. BLJUDUCHO (1).

L'iodure de méthylène s'obtient, d'après Lieben, par l'action de l'acide iodhydrique sur le chloroforme. L'auteur a cherché quelles sont les meilleures conditions pour cette opération; il a constaté que la quantité d'acide iodhydrique à employer est indiquée par l'équation



Sur un mode de préparation de l'acide trichloracétique
et sur les trichloracétates,
par M. A. CLEMMONT (2).

L'hydrate de chloral, qu'on fabrique aujourd'hui dans l'industrie pour l'usage thérapeutique, est mis en digestion avec le triple de son poids d'acide nitrique fumant. Ce mélange, abandonné au soleil, donne naissance à un dégagement continu d'acide hypoazotique pendant trois à quatre jours. On introduit alors le liquide dans une cornue et l'on chauffe. Il distille d'abord à 123° de l'acide azotique à 4 équivalents d'eau; puis la température s'élève graduellement et se fixe à 193°, où distille l'acide trichloracétique.

(1) *Zeitschrift für Chemie*, t. VII, p. 258 (1871), n° 9.

(2) *Comptes rendus*, t. LXXIII, p. 113, 501.

Cet acide cristallise à 44°,8 et il exige une température de 52°,13 pour repasser à l'état liquide.

480 grammes d'hydrate de chloral ont fourni 300 grammes d'acide.

Trichloracétate de baryte. — Ce sel se dépose en larges paillettes d'une solution de carbonate de baryte dans l'acide trichloracétique. Ces cristaux, séchés sur l'acide sulfurique, ont pour composition : $C^4Cl^3O^3, BaO + 6HO$.

Trichloracétate de strontiane. — Prismes délics obtenus comme les cristaux précédents. Leur formule est $C^4Cl^3O^3, SrO + 6HO$.

Trichloracétate de chaux. — Aiguilles prismatiques cannelées, s'obtenant en dissolvant de la chaux pure dans l'acide étendu. Elles sont, comme les cristaux précédents, très-solubles dans l'eau. Leur formule est $C^4Cl^3O^3, CaO + 6HO$.

Trichloracétate de soude. — Il s'obtient en cristaux ressemblant à ceux de l'acétate de soude, en ajoutant de l'acide trichloracétique à une solution de bicarbonate de soude jusqu'à ce que la liqueur ait une réaction acide. Leur formule est $C^4Cl^3O^3, NaO + 6HO$.

Sur l'action de certains métaux sur l'iodure d'acétyle,
par MM. J. WISLICENUS et PONOMAREFF (1).

Dans le but d'obtenir le diacétyle, M. Wislicenus a fait réagir l'argent en poudre fine sur l'iodure d'acétyle. La réaction est très-énergique et la chaleur dégagée suffit pour faire distiller un produit liquide. Le corps, débarrassé d'un peu d'iode par une redistillation sur de l'argent, passe entre 115 et 140°; il possède une odeur particulière très-piquante et ses vapeurs attaquent fortement les muqueuses. Par une série de distillations fractionnées, on parvient à le séparer en deux liquides; l'un, l'acide acétique, passant de 118 à 120°, et l'autre, l'anhydride acétique, passant de 138 à 140°. Les différents produits possèdent encore une odeur piquante, qui disparaît cependant peu à peu en même temps qu'il se dépose une matière charbonneuse.

Le cuivre en poudre réagit aussi sur l'iodure d'acétyle; l'action est beaucoup moins énergique, mais les produits sont les mêmes. M. Ponomareff a continué ces recherches en évitant, autant que possible, l'élévation de température, l'accès de l'humidité et de l'oxygène de l'air, mais sans obtenir de meilleurs résultats. Le produit volatil contenait toujours de l'acide et de l'anhydride acétiques avec des quantités variables, mais petites, d'un corps altérable, d'une odeur pi-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 525 (1871), n° 9.

quante. — Le produit non volatil renferme du métal, de l'iode métallique, et une matière organique très-pauvre en oxygène et contenant, par rapport au charbon, moins d'hydrogène que l'iode d'acétyle. Il paraît donc que le diacétyle formé en premier lieu se décompose avec élimination d'eau, et que cette eau, en réagissant sur une portion d'iode d'acétyle non attaqué, produit de l'acide et de l'anhydride acétiques.

Sur l'action du chlore sur l'aldéhyde et sur un nouveau chloral,
par MM. G. KRAEHER et A. PINNER (1).

Les auteurs ont fait passer un courant lent de chlore dans l'aldéhyde contenue dans un ballon et refroidie à l'aide d'un mélange réfrigérant. Le ballon était en communication avec un réfrigérant ascendant, et au bout se trouvait un appareil pour absorber les gaz formés. Dès le commencement de la réaction, une petite quantité de métal-déhyde se dépose, mais se dissout de nouveau quelque temps après. Le liquide se trouble ensuite et dégage de l'acide chlorhydrique. Après avoir fait passer le chlore pendant 2½ heures, en chauffant le ballon peu à peu à 100°, on arrête l'opération. On trouve alors un liquide épais, coloré en brun et couvert ordinairement d'une petite quantité d'eau saturée d'acide chlorhydrique. Lorsqu'on commence à chauffer, il faut prendre les plus grandes précautions, pour empêcher une réaction trop violente, accompagnée très-souvent d'une carbonisation de la masse; il est surtout essentiel de ne pas chauffer trop tôt.

Le produit de la réaction commence à bouillir vers 90°, mais la majeure partie passe entre 160 et 180°; à 200° la distillation est terminée et il reste un résidu de charbon assez abondant.

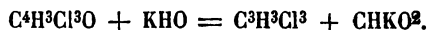
Pour purifier le produit obtenu par l'action du chlore sur l'aldéhyde, on le soumet à la distillation fractionnée, ou on l'agite avec de l'acide sulfurique et on rectifie la couche supérieure. En opérant d'après la dernière méthode on détruit, il est vrai, une notable quantité du produit, surtout lorsqu'on ne peut pas séparer les deux couches et qu'on est obligé de soumettre le tout à la distillation; mais il n'est guère possible d'obtenir un corps pur par la distillation seule.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. III, p. 383 (1870), n° 8. Ce travail, dont la publication a été retardée accidentellement, a été entrepris dans le but d'infirmes les observations de M. Wurtz. Il est antérieur à celui publié dans le *Bulletin de la Société chimique*, t. XIV, p. 384, et qui est suivi d'une annotation de M. Wurtz.
(Rédaction.)

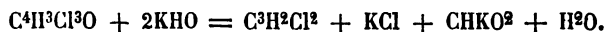
La majeure partie du produit passe entre 163 et 165°; cette portion constitue un liquide oléagineux incolore, qui attire avidement l'humidité, qui se combine avec dégagement de chaleur avec l'eau et avec l'alcool. Les analyses de ce corps conduisent à une des deux formules suivantes : $C^4H^3Cl^3O$ et $C^4H^3Cl^3O$; mais la densité de vapeur correspond plutôt à la première. Exp. 86,01; Calc. 86,75.

Les recherches de M. Judson (Bulletin de la Société chimique, t. xiv, p. 371; 1870) conduisent également à la formule $C^4H^3Cl^3O$, qui est celle du *chloral crotonique*. Sa formation s'explique facilement : l'aldéhyde, sous l'influence de l'acide chlorhydrique, se change en aldéhyde crotonique C^4H^6O (Kekulé), sur laquelle le chlore agit par substitution.

Le chloral crotonique se combine avec l'eau et fournit un *hydrate* cristallisant en lamelles très-minces, blanches, soyeuses, de la formule $C^4H^3Cl^3O + H^2O$. Il est peu soluble dans l'eau froide, assez soluble à chaud et très-soluble dans l'alcool, qui ne l'altère pas. Il distille facilement avec l'eau et ses vapeurs attaquent fortement les yeux. Les solutions alcalines, même très-étendues, décomposent le chloral crotonique facilement et avec dégagement de chaleur. Il se produit un liquide dense, oléagineux, d'une odeur particulière, qu'on sépare de la solution alcaline par distillation. Par analogie, on pourrait supposer que cette décomposition se fait en vertu de l'équation :



Et en effet, il paraît se former en premier lieu le chloroforme allylique; mais celui-ci perd immédiatement de l'acide chlorhydrique et on obtient un corps liquide, bouillant de 79 à 80°, qui d'après l'analyse paraît renfermer $C^3H^2Cl^2$. Densité de vapeur 56,0; calcul 54,5. Ce corps, qui serait l'*allylène dichloré*, fixe du brome et fournit un produit huileux bouillant vers 190° en s'altérant partiellement. La décomposition du chloral crotonique a donc lieu suivant l'équation :



Les auteurs se sont assurés qu'il faut plus d'une molécule de base pour amener une décomposition complète et qu'il se forme de l'acide formique.

L'acide nitrique oxyde le nouveau chloral; il suffit de le mettre en contact pendant une nuit avec deux parties d'acide fumant et de distiller ensuite, pour obtenir un acide liquide bouillant entre 234 et 236°, qui se solidifie bientôt. Dans d'autres préparations l'acide restait liquide pendant quelques jours. Cet acide est l'*acide trichlorocrotonique*

$C^4H^3Cl^3O^2$. Il se dissout dans beaucoup d'eau. Son sel de potassium cristallise bien.

Le nouveau corps possède donc les réactions caractéristiques du chloral ordinaire, et c'est avec raison qu'on lui attribue le nom de *chloral*.

Sur la décomposition de l'acroléine-ammoniaque par la distillation sèche, par M. A. CLAUS (1).

Les recherches non encore achevées de l'auteur paraissent prouver que le premier produit de décomposition de l'acroléine-ammoniaque par la distillation sèche est une base intermédiaire entre celle-ci et la picoline. Elle se rapprocherait plus de l'acroléine-ammoniaque que de la picoline et renfermerait, selon toute probabilité, de l'oxygène.

La picoline prendrait naissance lorsque cette base se décompose; celle-ci en effet n'est pas volatile, mais dans toutes les distillations elle est entraînée en partie avec la picoline. On sépare ces deux bases en dissolvant le liquide dans l'eau, en neutralisant par l'acide chlorhydrique et en ajoutant du chlorure de platine; le sel de picoline reste en solution, celui de l'autre base est précipité.

**Recherches sur l'acide monochlorocrotonique,
par M. C. SARNOW (2).**

L'acide monochlorocrotonique s'obtient par l'action du zinc et de l'acide chlorhydrique sur l'acide trichlorocrotonique, mais il vaut mieux le préparer par l'action de la poudre de zinc en présence de l'eau. On laisse tomber l'acide trichlorocrotonique lentement sur le mélange de poudre de zinc et d'eau; le mélange s'échauffe et la réaction s'accomplit très-nettement, sans dégagement de gaz. On obtient ainsi une solution de chlorocrotonate de zinc. Cependant si l'acide trichloré est ajouté très-vite, il se produit une vive ébullition et un dégagement d'un gaz chloré combustible. L'acide chlorocrotonique, mis en liberté de son sel de zinc par un acide, peut être purifié par cristallisation dans l'eau, d'où il se dépose par le refroidissement en aiguilles blanches, $C^4H^3ClO^2$. L'ébullition avec l'eau en volatilise une certaine quantité. L'acide libre fond à 94° et bout à 206° , mais se sublime déjà vers 100° en aiguilles et en lamelles nacrées. Il paraît identique avec

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLVIII, p. 222. Mai 1871.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 731 (1871), n° 13.

l'acide tétracrylique que M. Geuther a obtenu par l'action de PCl_5 sur l'acide éthyldiacétique.

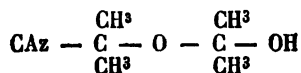
Le sel de sodium, traité par l'amalgame de sodium, fournit un acide non chloré, fusible à 72° et qui est évidemment le même que celui obtenu par M. Geuther par la réduction de l'acide tétracrylique.

Chlorure de chlorocrotonyle $\text{C}^4\text{H}^4\text{ClO}.\text{Cl}$. L'acide chlorocrotonique, chauffé avec PCl_5 , donne le chlorure correspondant, qu'il est difficile de séparer par distillation de l'oxychlorure de phosphore; pour l'obtenir exempt de ce dernier, il faut le rectifier sur du chlorocrotonate de potassium. C'est un liquide fumant à l'air et d'une odeur qui provoque le larmolement. Il bout à 142° . Si l'on distille le chlorure impur sur un excès de sel de potassium, le thermomètre monte rapidement de 142° à 230° , et il passe un acide qui se concrète facilement et qui est de l'acide crotonique régénéré; ou même il se dégage HCl et il se dépose beaucoup de charbon dans la cornue. L'acide chlorocrotonique résulte peut-être d'une décomposition de l'anhydride formé dans ces circonstances.

Amide chlorocrotonique $\text{C}^4\text{H}^4\text{ClO}.\text{AzH}^2$. Elle se sépare en lamelles nacrées lorsqu'on ajoute peu à peu le chlorure précédent à de l'ammoniaque aqueuse. Elle est peu soluble dans l'eau froide, plus soluble à chaud; l'eau bouillante en entraîne beaucoup en vapeur. L'alcool et l'alcool éthéré la dissolvent facilement et l'abandonnent à l'état d'une masse cristalline radiée. Elle fond à 107° et bout à 230 ou 240° ; mais vers 100° elle se volatilise déjà notablement.

Sur une nouvelle cyanhydrine de l'acétone,
par M. F. URECH (1).

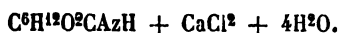
L'auteur, pour préparer l'acide α -oxisobutyrique (acétonique), faisait passer lentement de l'acide chlorhydrique liquide ou gazeux dans une dissolution de cyanure de potassium recouverte d'une couche d'acétone. Dans ces conditions, il n'a pu obtenir la monocyanhydrine de l'acétone $\text{C}^3\text{H}^6\text{O}.\text{CAzH}$, mais il a isolé un corps facilement cristallisable, fusible à 135° , qui se sublime en aiguilles minces très-brillantes. Le corps renferme $\text{C}^6\text{H}^{12}\text{O}^2.\text{CAz}^2\text{H}$; c'est la *diacétone-cyanhydrine* :



Elle se dédouble par l'acide chlorhydrique, même à froid, en acé-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 526 (1871), n° 9.

tone, chlorure d'ammonium et acide α -oxisobutyrique. Pour que le corps se forme, il faut que le cyanure de potassium, employé dans cette préparation, reste en excès ; autrement, l'acide chlorhydrique le décompose immédiatement. L'acétone-cyanhydrine forme avec le chlorure de calcium une combinaison de la formule



Transformation du carbone en acide mellique par oxydation directe, par M. SCHULZE (1).

L'auteur a obtenu cet acide, en même temps que de l'acide oxalique, en traitant par une solution alcaline de permanganate de potasse le charbon de bois, le charbon résultant de la calcination de la crème de tartre ou de la réduction de l'acide carbonique par le charbon, etc., et même le graphite. L'acide libre a été analysé, ainsi que les sels de calcium et de plomb. Cependant, l'auteur conserve encore quelques doutes sur la nature de l'acide obtenu. Ainsi, l'amalgame de sodium ne réagit pas sur lui et son sel d'aluminium est amorphe. Néanmoins, de nouvelles expériences ont établi la parfaite identité de cet acide avec l'acide mellique. On s'explique ainsi la présence de cet acide dans les gîtes houillers. Ce travail important a été présenté au congrès des naturalistes allemands réunis à Rostock, le 18 septembre 1871.

Recherches sur la glycérine et les combinaisons allyliques, par MM. HUEBNER et C. MUELLER (2).

Nous nous contenterons d'indiquer les conclusions de ce mémoire, les faits qui y sont consignés ayant déjà fait l'objet de plusieurs extraits :

1° La dichlorhydrine pure, bouillant à 174°, donne de l'alcool allylique par l'action du sodium.

2° La dichlorhydrine brute obtenue par l'acide chlorhydrique et la glycérine, en présence d'acide acétique, est formée de deux isomères

que l'on obtient isolément : l'un $\begin{array}{c} CH^2Cl \\ | \\ CHCl \\ | \\ CH^2OH \end{array}$ par l'action de l'acide chlorhy-

drique sur l'épichlorhydrine ; l'autre $\begin{array}{c} CH^2Cl \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH^2Cl \end{array}$ par l'action du chlore sur l'alcool allylique.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 802 (1871), n° 14.

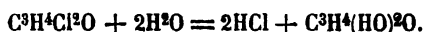
(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLIX, p. 168. Août 1871.

3° L'alcool allylique obtenu par l'action du sodium sur la dichlorhydrine est le même que celui qu'on obtient par la glycérine et l'acide oxalique.

4° L'alcool allylique isomérique est probablement instable, mais il paraît pouvoir se polymériser.

Transformation de l'acétone en acide lactique,
par MM. Ed. LINNEMANN et V. de ZOTTA (1).

La dichloracétone est complètement décomposée lorsqu'on la chauffe à 200° avec vingt fois son volume d'eau pendant six heures, comme l'indique la quantité de HCl formée. Il se forme dans cette réaction de l'acide lactique dont le sel de zinc a été analysé; ses propriétés sont tout à fait celles du lactate de fermentation $(C^3H^5O^3)^2Zn + 3H^2O$; la solubilité est sensiblement la même. La réaction consiste dans l'échange de Cl^2 contre $(HO)^2$.



L'acide lactique de fermentation étant $CH^3-CHO-COHO$ et la dichloracétone étant $CH^2Cl-CO-CH^2Cl$ ou $CHCl^2-CO-CH^3$, il faut que, dans cette réaction, il s'opère une transposition moléculaire.

Recherches sur les combinaisons allyliques,
par M. A. OPPENHEIM (2).

Action du chlore sur le trichlorure d'allyle. — Dans le but de comparer les produits de substitution du chlorure d'allyle $C^3H^5Cl^3$ à ceux que fournit l'allylène, on l'a traité par un courant de chlore au soleil en présence d'un peu d'iode. Les parois du vase se recouvrirent de cristaux, tandis que la majeure partie du chlorure parut ne pas être modifiée, car son point d'ébullition ne s'était que très-peu élevé. Les cristaux fondent à 168° et distillent à 187° comme le perchloréthane C^2Cl^6 ; la densité de vapeur conduit également à cette formule. Le chlore a donc agi en séparant deux atomes de carbone; quant au troisième, il se dégage sans doute à l'état de perchlorométhane ou de chloroforme.

On sait que MM. Beilstein et Kuhlberg sont arrivés à un résultat analogue en perchlorurant le toluène, qui donne finalement des dérivés de la benzine.

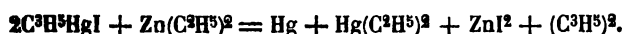
(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLIX, p. 247. Août 1871.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 669 (1871), n° 12.

Iodure de mercurallyle et préparation du diallyle. L'iodure de mercurallyle se forme par l'action du mercure sur l'iodure d'allyle, qu'il est bon d'étendre de son volume d'alcool. On obtient ainsi les 9/10 du rendement théorique. Le chloroforme à 49° dissout 18,7 0/0 de ce produit, qui cristallise en écailles blanches jaunissant facilement. Quand on le redissout dans le sulfure de carbone, il laisse un résidu jaune foncé qui est l'oxyiodure de mercure $3\text{HgO}.\text{HgI}^2$.

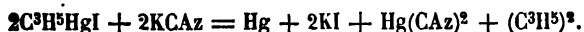
Trois parties d'iodure de mercurallyle furent traitées par une partie de PCl^3 , mais il ne se forma pas de triallyle-phosphine, comme on l'espérait; il n'y eut pas de réaction. Les chlorures d'acétyle et de benzoyle sont également sans action. Il faudrait conclure de là que le mercure est très-intimement lié à l'iode et à l'allyle, et que l'iodure de mercurallyle constitue de l'iodure de propyle dans lequel H^2 est remplacé par Hg; mais les expériences suivantes viennent à l'encontre de cette interprétation.

Il réagit énergiquement sur le zinc-éthyle en solution étherée. Il se forme du mercuréthyle et du diallyle, d'après l'équation :



L'auteur a cherché à remplacer l'iode de l'iodure de mercurallyle en le traitant par du cyanure de potassium en excès.

La réaction s'établit à froid et donne naissance à du mercure, de l'iodure de potassium, du cyanure de mercure et du diallyle.



En réalité, la quantité de mercure mise en liberté s'éloigne un peu de celle qu'indique l'équation. Cela tient en partie à ce que l'iodure employé était un peu altéré, en partie à ce qu'il paraît se former par une réaction secondaire deux autres dérivés mercuriques de l'allyle, dont l'une est liquide et fait facilement explosion. L'auteur reviendra sur ces composés.

Les dérivés mercuriques de l'allyle attaquent la peau, seulement les accidents ne se manifestent qu'après 6 à 8 heures.

Action de l'amalgame de sodium sur l'éther oxalique,
par M. A. ECHHS (1).

M. Friedlaender (2) a obtenu par cette action de l'acide glycolinique $\text{C}^2\text{H}^4\text{O}^4$, appartenant à la série de l'acide glycérique. D'autres savants,

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, . iv, p. 580 (1871), n° 11.

(2) *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. III, p. 191. — Dans une note

au contraire, ont obtenu les acides glyoxylique, glycolique et acétique. L'auteur, en opérant dans les mêmes conditions que M. Friedlaender, n'a obtenu que de l'acide glycolique.

Combinaisons propyléniques, par M. L. HENBY (1).

L'auteur a déjà fait connaître (2) la dinitrine du glycol $C^2H^4(AzO^3)^2$. Il a observé, depuis, que les éthers des glycols donnent par l'acide nitrique les mêmes produits que les glycols eux-mêmes, c'est-à-dire les dinitrines.

La réaction de l'acide azotique sur l'oxyde de propylène est énergique. On ajoute peu à peu l'oxyde à l'acide fumant, maintenu froid. En versant le produit de la réaction dans l'eau il se dépose une huile incolore qui est la *dinitrine du propylène* $C^3H^6(AzO^3)^2$. Traitée de même, l'épichlorhydrine, qui n'est en réalité que de l'oxyde de propylène chloré, fournit la chlorodinitrine de la glycérine, ainsi que l'a déjà fait voir l'auteur.

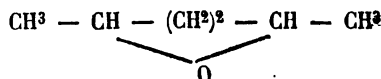
L'oxyde d'amylène fournit de même la dinitrine correspondante.

Les aldéhydes et les acétones, qui peuvent aussi être envisagées comme des oxydes de radicaux diatomiques, ne fournissent pas de dinitrines.

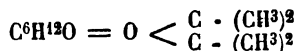
L'auteur fait remarquer à cette occasion que la propriété des oxydes $(C^2H^{2n})O$ de s'unir aux acides est d'autant plus marquée que l'hydrocarbure auquel est uni l'oxygène renferme plus d'hydrogène. Tandis que l'oxyde d'éthylène,



et ses homologues se combinent très-facilement à tous les acides, l'oxyde de pseudoheptylène par exemple



ne se combine qu'aux hydracides, et la pinacoline ou oxyde de pinacone,



suivante (*Deutsche chemische Gesellschaft*, t. iv, p. 710), M. Friedlaender, tout en accordant que l'on n'obtient pas toujours de l'acide glycolinique, maintient l'existence de ce dernier acide, qui, d'après lui, ne peut plus être confondu avec l'acide glycolique. (Rédaction.)

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. iv, p. 602 (1871), n° 11.

(2) *Bulletin de la Société chimique*, t. xiv, p. 247.

dans laquelle l'oxygène est uni au carbure, ne présente plus du tout ce caractère.

Les *aldéhydes*, dans lesquelles O est uni à CH, ne s'unissent pas aux acides, mais aux chlorures d'acides. Enfin, les acétones, qui renferment l'oxygène uni au carbone, ne se combinent ni aux acides, ni aux chlorures d'acides.

L'étude du glycol propylénique présente encore beaucoup de lacunes et ce corps donne lieu à des cas intéressants d'isomérisie, dont l'auteur a entrepris l'étude avec la collaboration de M. Dan. Henninger. Voici quelques-uns des faits observés :

L'anhydride phosphorique transforme la monochlorhydrine du propylène en un mélange de chlorure d'allyle et de propylène chloré.

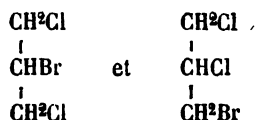
Les deux chlorobromures de propylène $\text{CH}^3 - \text{CHCl} - \text{CH}^2\text{Br}$ et $\text{CH}^3 - \text{CHBr} - \text{CH}^2\text{Cl}$ présentent les mêmes propriétés physiques.

L'ammoniaque alcoolique réagit sur la chlorhydrine du propylène en donnant des produits analogues à ceux que fournit la chlorhydrine éthylénique.

Le brome s'unit, sur l'influence des rayons solaires, à l'oxyde et à la chlorhydrine du propylène, sans production d'acide bromhydrique.

Recherches sur les dérivés de la glycérine,
par M. L. HENRY (1).

Si, comme cela est probable, le radical C^3H^5 de la glycérine est $\text{CH}^2 - \text{CH} - \text{CH}^2$, il ne peut exister qu'une forme de dérivés simples $(\text{C}^3\text{H}^5)\text{X}^3$ dans lesquels X représente un seul et même radical : ainsi il n'y a qu'une glycérine $\text{C}^3\text{H}^5(\text{OH})^3$, une trichlorhydrine $\text{C}^3\text{H}^5\text{Cl}^3$, etc. Les dérivés mixtes de cet ordre peuvent être de deux ou de trois sortes, suivant que les radicaux X³ sont de deux ou de trois natures différentes. Les différences que présentent ces isomérisies peuvent être très-faibles. Ainsi les propriétés physiques des deux bichlorobromhydrines



sont les mêmes ; cela a lieu aussi pour les deux chlorobromures de propylène.

Bichloroiodhydrine $(\text{C}^3\text{H}^5)\text{Cl}^2\text{I}$. Elle se forme par l'action de PCl^5 sur

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 701 (1871), n° 13.

la chloriodhydrine $C^3H^5Cl(OH)$. C'est un liquide incolore, éthéré, brunissant à l'air. Densité à $9^\circ = 2,0476$. Elle bout à 205° , devient acide lorsqu'elle est humide, et est insoluble dans l'eau. M. Simpson a obtenu un composé analogue par l'action du chlorure d'iode sur l'iodure d'allyle.

Chlorobromoiodhydrine $(C^3H^5)ClBrI$. Liquide incolore et éthéré, obtenu par l'action de PBr^5 sur la chloriodhydrine. Il brunit à l'air. Il ne distille pas sans décomposition. Densité à $9^\circ = 2,325$. L'auteur a obtenu un produit analogue par l'action de CHI sur C^3H^5Br .

Chlorobromonitrine $(C^3H^5)Cl.Br(AzO^3)$. On ajoute par petites portions la chlorobromonitrine à un mélange d'acides nitrique et sulfurique; on lave le produit à la soude, puis à l'eau, et on le sèche sur du chlorure de calcium. C'est un liquide épais, se colorant peu à peu, d'une saveur amère, insoluble dans l'eau. Densité à $9^\circ = 1,7904$.

Chloronitrosulfate $(C^3H^5)Cl(AzO^3)(HSO^4)$. On l'obtient par l'action de l'acide nitrique fumant sur le chlorosulfate de glycérine, ou d'un mélange d'acides nitrique et sulfurique sur l'épichlorhydrine. Liquide visqueux, insoluble dans l'eau, se décomposant à la distillation.

Bichloracétine $(C^3H^5)Cl^2(C^2H^3O^2)$. On chauffe au réfrigérant ascendant un mélange de dichlorhydrine et de chlorure d'acétyle. À la distillation, la majeure partie du produit passe de 190 à 205° ; par la rectification du produit desséché, la bichloracétine distille à $194-195^\circ$. C'est un liquide incolore, neutre, d'une odeur fraîche. Densité à $8^\circ = 1,274$.

Bromodiéthylène $(C^3H^5)Br(C^2H^3O)^2$. Ce corps, obtenu par l'action de PBr^5 sur la diéthylène, est un liquide jaunâtre, éthéré, insoluble dans l'eau. Densité à $8^\circ = 1,258$. Il bout sans décomposition vers 200° . Sa vapeur irrite fortement les yeux.

Ce composé a été préparé dans l'espoir d'arriver à l'alcool tétramique : $C^6H^{10}(OH)^4 = \begin{matrix} HOCH^2 \\ HOCH^2 \end{matrix} \rangle CH^2 - CH^2 \langle \begin{matrix} CH^2HO \\ CH^2HO \end{matrix}$.

Dans ce but on fit agir l'amalgame de sodium sur la solution alcoolique de la bromodiéthylène; mais l'expérience ne produisit pas le résultat attendu.

Préparation de la dichlorhydrine. L'auteur emploie pour cette préparation la méthode indiquée par M. Berthelot et par M. Reboul, consistant à traiter par le gaz chlorhydrique sec un mélange de glycérine concentrée (2 litres) et d'acide acétique cristallisable (1 l. 200). L'opération est terminée après 7 à 8 heures. En distillant jusqu'à 220° , on obtient 3 lit. 600 de dichlorhydrine brute, donnant par la potasse 2,200 gr. d'épichlorhydrine brute; celle-ci fournit à la

distillation 1,200 à 1,300 gr. d'épichlorhydrine pure et 650 cent. cubes de dichlorhydrine non modifiée. Cette épichlorhydrine pure se transforme, comme on sait, presque intégralement en dichlorhydrine pure par l'action de l'acide chlorhydrique.

Sur l'éther glycérique $(C^3H^3O)(HO)^2(C^2H^5O)$. Pour préparer cet éther, que M. Debus n'avait pas obtenu, l'auteur a chauffé pendant quelques heures à 170-190° un mélange d'acide glycérique sirupeux et de 3 à 4 volumes d'alcool absolu. A la distillation, le thermomètre monte rapidement à 200°; la majeure partie du produit passe à 220°, et à 240° le résidu se boursoufle et forme des produits acides.

Après plusieurs rectifications, on obtient un produit distillant de 220 à 240°, qui est le glycérate d'éthyle. C'est un liquide épais, incolore, d'une saveur amère; il est neutre, mais s'acidifie au contact de l'eau. Densité à 6° = 1,193.

L'acide nitrique le transforme en une huile dense, insoluble dans l'eau, $C^3H^3O.(C^2H^5O).(AzO^3)^2$.

L'éther glycérique est attaqué par PCl^5 et donne un produit chloré insoluble, probablement du chloropropionate d'éthyle.

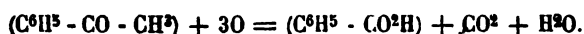
Glycolate diéthylrique $\begin{array}{c} CO - C^2H^5O \\ | \\ CH^2 - C^2H^5O \end{array}$. M. Heintz l'a obtenu par l'action

de l'iodeure d'éthyle sur l'éthylglycolate de sodium.

On l'obtient plus facilement par l'action de l'éthylate de sodium sur l'éther monochloracétique, en présence d'alcool, au réfrigérant ascendant; la réaction terminée, on distille l'alcool, puis le produit lui-même, qui passe à 150°; on le lave à l'eau, on le sèche et on le rectifie. Densité à 150° = 0,977.

Oxydation des acétones, par M. A. POPOFF (1).

L'auteur a étendu ses recherches sur ce sujet aux acétones de la série aromatique. La méthylphénylacétone, bouillant à 199-200°, préparée par l'action du zinc-méthyle sur le chlorure de benzoyle, ne donne à l'oxydation par le bichromate de potasse que de l'acide benzoïque et de l'acide carbonique :



L'éthylphénylacétone, préparée de même, bout à 208-212°; elle est assez soluble dans l'eau et donne avec le bisulfite de soude une combinaison cristallisée. Oxydée, elle fournit, comme produits uni-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 720 (1871), n° 13.

ques, les acides benzoïque et acétique, avec des traces seulement d'acide carbonique :



Dans les deux cas, le carbonyle CO reste donc uni au groupe aromatique. Ceci distingue les acétones aromatiques des acétones de la série grasse ; car, dans l'oxydation de ces dernières, le groupe CO reste toujours uni au radical le plus simple.

Reste à voir comment se comporteraient les acétones dans lesquelles le résidu phénique n'est pas uni directement à CO, par exemple la benzyléthylacétone $\text{C}^6\text{H}^5 - \text{CH}^2 - \text{CO} - \text{C}^2\text{H}^5$. Cette dernière donnera-t-elle de l'acide benzoïque et de l'acide propionique, ou bien de l'acide alpha-toluique (ou benzoïque et carbonique) et de l'acide acétique ? C'est ce que l'expérience montrera.

Sur les chloracétones et les cyanacétones,

par MM. L. GLUTZ et E. FISCHER (1).

Le chlore, en agissant sur l'acétone, donne d'abord l'acétone monochlorée $\text{CH}^3\text{Cl.CO.CH}^3$, qui est un liquide très-caustique, bouillant à 119-120°. L'iodure de potassium transforme cette acétone chlorée en acétone iodée, qui est une huile non distillable, se prenant par le repos en une masse gélatineuse. Le cyanure de potassium la transforme en monocyanacétone (2).

Le second produit de l'action du chlore est la dichloracétone, qui bout également à 119-120°.

Traité par une solution aqueuse de cyanure de potassium, la dichloracétone donne une masse solide, cristallisable dans l'eau. M. Mulder, qui a déjà obtenu cette combinaison, lui assigne la formule $\text{C}^9\text{H}^{12}\text{Cl}^6\text{O}^3\text{AzH}^4\text{HCaz}$; les auteurs ont trouvé $\text{C}^7\text{H}^3\text{Cl}^4\text{O}^2\text{Az}$.

La théorie indique deux acétones bichlorées : $\text{CHCl}^2.\text{CO.CH}^3$ et $\text{CH}^2\text{Cl.CO.CH}^2\text{Cl}$. Celle qui se forme par l'action du chlore sur l'acétone bouillante, paraît être principalement la première. Le produit brut, bouillant à 120-170°, renferme probablement des produits plus chlorés et des produits de condensation chlorés.

Les auteurs ont obtenu la seconde dichloracétone par la dichlorhydrine $\text{CH}^2\text{Cl.CHOH.CH}^2\text{Cl}$ bouillant à 174°, en oxydant celle-ci par le

(1) *Journal für praktische Chemie*, nouv. sér., t. 17, p. 52 (1871), n° 12.

(2) *Bulletin de la Société chimique*, t. 17, p. 116.

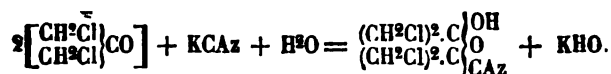
bichromate de potasse et l'acide sulfurique. Le permanganate agit tout autrement; il enlève du chlore.

La dichloracétone ainsi obtenue bout à 170-171°; elle a une odeur piquante et produit sur la peau une vive inflammation. Elle se combine aux bisulfites. Elle est plus dense que l'eau et un peu soluble.

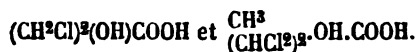
Traitée par l'iodure de potassium et par le sulfocyanate, elle donne des combinaisons bien cristallisées.

Avec le cyanure de potassium, en solution aqueuse, on obtient un liquide brun-noir. Mais on obtient un produit bien cristallisé en ajoutant CyK en poudre à la solution étherée de la dichloracétone. Ce produit a également pour composition $C^7H^9Cl^4O^2Az$. Il se distingue du précédent par son insolubilité dans l'eau.

La réaction a lieu sans doute suivant l'équation



C'est la cyanhydrine de la tétrachlorodiacétone. Les acides dédoublent la cyanhydrine de la diacétone en acétone et acide oxybutyrique; les produits tétrachlorés isomériques fourniront sans doute de même deux acides oxybutyriques bichlorés



Sur l'acide diéthylidène-lactamidique.

par M. W. HEINTZ (1).

L'ammoniaque, en agissant sur l'acide α -chloropropionique, ne donne que des traces d'alanine; la majeure partie de l'acide se transforme en acide lactique, et il ne se forme ni acide di-, ni acide triéthylidène-lactamidique.

Le premier de ces deux acides a été obtenu dans la préparation de l'alanine par la méthode de M. Strecker, mais en ajoutant l'acide chlorhydrique à l'aldéhydate d'ammoniaque avant l'acide cyanhydrique. Après avoir séparé le chlore par l'hydrate de plomb et le plomb par H^2S , on n'obtient de l'alanine que par l'addition d'alcool à la liqueur évaporée. La solution alcoolique, privée d'alcool par la distillation, bouillie avec de la baryte, traitée par l'acide sulfurique pour précipiter exactement celle-ci, puis bouillie avec de l'oxyde de cuivre, fournit par l'évaporation des grains cristallins bleus. Ceux-ci sont le diéthylidène-lac-

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLX, p. 35, Octobre 1871.

tamidate de cuivre. L'acide mis en liberté par l'action de H^2S sur ce sel cristallise de sa solution aqueuse concentrée en aiguilles microscopiques anhydres. Cet acide est insoluble dans l'alcool absolu, soluble dans l'eau, mais moins que l'acide diéthylène-lactamidique.

Le sel de cuivre renferme $C^6H^8CuAzO^4 + 3H^2O$; il perd son eau, sauf environ 1 %, à 110° .

Recherches sur les quintanes C^5H^{12} , par M. M. LWOW (1).

L'action du zinc-méthyle sur le méthyle-chloracétol $CH^3-CCl^2-CH^3$ doit donner naissance au *tétraméthylformène*. Lorsqu'on ajoute peu à peu du zinc-méthyle au méthylchloracétol, la réaction ne s'établit même à chaud que lorsqu'on a ajouté la totalité du zinc-méthyle (molécule pour molécule). Mais si l'on opère en sens inverse, la réaction s'établit immédiatement et se continue d'elle-même. L'hydrocarbure produit a toutes les propriétés du tétraméthylformène; cependant il ne se concrète pas encore à -30° , ce qui tient sans doute à une impureté.

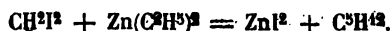
Iodure de butyle normal et zinc-méthyle. Ces deux corps ne réagissent pas l'un sur l'autre; ils auraient dû donner le quintane normal.



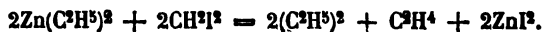
L'iodure de butyle chauffé avec de l'iodure de méthyle et du zinc ne prend part à aucune réaction, car il ne se forme que du zinc-méthyle; le sodium ne donne pas de meilleur résultat.

Une expérience faite concurremment avec l'iodure $C(CH^3)_3I$ a montré que celui-ci est immédiatement attaqué. Lorsqu'on distille le produit de la réaction il ne passe rien au-dessous de 30° . Le produit principal est un liquide bouillant à une température élevée, plus léger que l'eau; c'est probablement un polybutylène. Ainsi l'iodure tertiaire $C(CH^3)_3I$ a été attaqué indépendamment de l'iodure de méthyle.

Iodure de méthylène et zinc-éthyle. On pouvait s'attendre à la formation d'un quintane :



Mais la réaction est différente, car elle a lieu suivant l'équation



(1) *Zeitschrift für Chemie*, t. VII, p. 257 (1871), n° 9.

Dérivés nitrés de la dambonite et de la dambose,
par M. P. CHAMPION (1).

La dambonite, découverte par M. A. Girard dans le caoutchouc du Gabon, se transforme par l'action d'un mélange d'acides sulfurique et nitrique en une masse gommeuse, translucide, qui, versée dans l'eau, fournit des flocons de nitrodambonite. Celle-ci cristallise dans l'alcool bouillant; elle est insoluble dans l'eau et détone par le choc.

La dambose se comporte de même et donne une combinaison nitrée également cristallisable dans l'alcool et plus explosible que la précédente. Elle se décompose déjà au-dessous de 100° en répandant des vapeurs jaunes.

Sur quelques dérivés de l'érythrite, par M. P. CHAMPION (2).

Bromhydrate d'érythrite. Lorsqu'on chauffe à 110° de l'érythrite avec une solution concentrée d'acide bromhydrique, on obtient un liquide brun qui, évaporé au bain-marie et repris par l'éther, fournit des cristaux qui renferment $C^4H^8Br^2O^2$, qu'on purifie par le charbon animal et par cristallisation dans l'alcool. Ce composé est insoluble dans l'eau, un peu volatil à 100°, fusible à 130° et cristallisant par le refroidissement.

Lorsqu'on introduit ce bromhydrate dans un mélange d'acide nitrique fumant et d'acide chlorhydrique, et qu'on verse après quelques minutes le mélange dans l'eau, on obtient des flocons blancs, cristallisables dans l'alcool en longues aiguilles flexibles. C'est le bromhydrate nitré $C^4H^8Br^2O^2(AzO^2)^2$; il est insoluble dans l'eau et fusible à 75°. Il ne détone pas par le choc, mais est décomposé par la chaleur et par la potasse.

Le chlorhydrate de nitroérythrite $C^4H^8Cl^2O^2(AzO^2)^2$ s'obtient de même et fond à 60°.

Sur un nouvel amylène, par M. ERMOLAIEV (3).

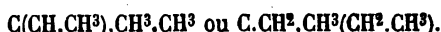
On a préparé du diméthyléthylcarbinol avec du chlorure de propionyle et du zinc-méthyle. Cet alcool bout entre 99 et 102°. Sa densité à 0° est égale à 0,828 (liquide bouillant de 99 à 100°); il constitue de petites aiguilles à — 30°. Avec l'acide iodhydrique, il forme un

(1) *Comptes rendus*, t. LXXIII, p. 114.

(2) *Comptes rendus*, t. LXXIII, p. 144.

(3) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. VII, p. 275 (1871), n° 9.

iodure brunissant à la lumière. Celui-ci se décompose avec la potasse alcoolique très-concentrée en fournissant un amylène liquide bouillant à $+ 35^{\circ}$ et dont la formule est

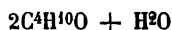


Cet amylène s'unit au brome en donnant naissance à un liquide épais qui se décompose à l'ébullition; chauffé à 100° avec l'acide iodhydrique fumant, il forme le même iodure qui lui a donné naissance; cet iodure traité par l'oxyde d'argent et l'eau se transforme en diméthyl-éthylcarbinol.

Sur les propriétés du triméthylcarbinol,
par **M. A. BOUTLEROW** (1).

Le triméthylcarbinol parfaitement desséché constitue des aiguilles ou tables longues, rhombiques, prismatiques, biréfringentes. Il fond et se concrète de 25° à $25,5^{\circ}$; il attire facilement l'humidité et se liquéfie. Il bout à $82,5^{\circ}$ sous la pression de 750^{mm} , mais il se volatilise déjà à la température ordinaire. Sa densité est à $+ 30^{\circ} = 0,7788$. Son coefficient de dilatation entre 30 et 50° est $0,0136$ pour 1° . Si on adopte le même coefficient de dilatation pour les températures comprises entre 0° et 30° , la densité du triméthylcarbinol à 0° doit être égale à $0,8075$.

L'hydrate de triméthylcarbinol $2C^4H^{10}O + H^2O$ est encore liquide à 0° et bout à 80° . Dans un mélange de neige et de sel marin, il se concrète en fines aiguilles soyeuses. Sa densité à 0° est égale à $0,8276$; son coefficient de dilatation entre 0° et $20^{\circ} = 0,00108$ pour 1° . Lorsqu'on mélange du triméthylcarbinol avec de l'eau, il y a une forte contraction. Si on prend pour point de départ la densité calculée du triméthylcarbinol à 0° , la densité calculée pour l'hydrate



est égale à $0,8247$ à 0° ; mais l'écart entre la densité calculée et la densité observée est de $0,0029$. La contraction est plus considérable encore pour un mélange d'une molécule de triméthylcarbinol et d'une molécule d'eau, mais il paraît ne pas y avoir de combinaison dans ce cas. La densité de ce mélange a été trouvée de $0,849$ à 0° ; le calcul donne $0,8391$. Il y a donc une différence de $0,0099$.

Le triméthylcarbinol a été déshydraté par la baryte caustique.

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. VII, p. 273 (1871), n° 9.

Sur le triéthylcarbinol, par M. A. NAHAPÉTIAN (1).

Le triéthylcarbinol a été préparé avec 2 moléc. de chlorure de propionyle bouillant de 80 à 81° et 1 moléc. de zinc-éthyle bouillant à 118°. L'acide propionique avait été préparé avec du cyanure d'éthyle, bouillant de 135 à 144°. Le mélange, abandonné pendant quelques jours, a été ensuite chauffé à 100°. On a ajouté de l'eau à la masse, on a dissous l'alcool dans une plus grande quantité d'eau, pour éliminer une huile insoluble. On a séparé l'alcool de sa solution aqueuse au moyen du carbonate de potasse, on a desséché avec de la baryte et on a soumis à la distillation fractionnée. L'alcool $C(C^2H^5)^3.OH$ bout de 140 à 142°. On peut éviter la formation de l'huile insoluble en abandonnant pendant vingt-cinq jours le mélange de chlorure et de zinc-éthyle et en ajoutant de l'eau sans chauffer préalablement.

L'alcool est liquide encore à -20° , il a une odeur camphrée, est peu soluble dans l'eau, et sa densité est égale à 0,8593 à 0°.

L'oxydation de l'alcool avec un mélange de bichromate de potasse et d'acide sulfurique fournit un peu d'acide carbonique et de l'heptylène $(C^2H^5)^3 = C = CH-CH^3$, qu'on a distillé sur du sodium et qui s'est énergiquement combiné avec le brome. On n'a pas remarqué la production de l'acétone $CO(C^2H^5)^2$, mais on a pu obtenir des acides par la distillation du mélange oxydé; on a ainsi isolé de l'acide acétique et probablement aussi de l'acide propionique.

Sur le diméthylpseudopropyl-carbinol, par M. J. PRIANICHNIKOW (2).

L'alcool $C.OH(CH(CH^3)^2).CH^3.CH^3$ se produit par la réaction du chlorure d'isobutyryle $CO.Cl(CH(CH^3)^2)$ sur le zinc-méthyle. On a préparé l'acide isobutyrique en oxydant l'alcool butylique de fermentation par du bichromate de potassium et de l'acide sulfurique. On a transformé l'acide en chlorure, en mélangeant une molécule d'acide avec une molécule de perchlorure de phosphore et en ajoutant ensuite deux molécules d'isobutyrate de sodium. Si le chlorure distillé renferme encore de l'oxychlorure de phosphore, on détermine la quantité de phosphore, on ajoute une quantité proportionnée d'isobutyrate de sodium et on fait bouillir pendant 3 à 4 heures. Le chlorure bout à 92° environ.

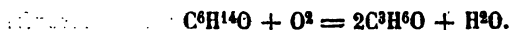
On obtient des tables transparentes si on mélange peu à peu une

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. VII, p. 274 (1871), n° 9.

(2) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. VII, p. 275 (1871), n° 9.

molécule de ce chlorure et deux molécules de zinc-méthyle, et qu'on abandonne le mélange pendant huit jours. La masse cristalline est additionnée d'eau, l'alcool est chassé par la distillation et desséché avec de la baryte. L'alcool est liquide, bout de 112 à 113°, est soluble dans l'eau et a une odeur camphrée; il se solidifie à -35° et forme alors de longues aiguilles déliées. Sa densité à $0^{\circ} = 0,8364$ et son coefficient de dilatation pour 1° entre 0° et $50^{\circ} = 0,00099$.

Lorsqu'on l'oxyde par le bichromate de potassium et l'acide sulfurique, on obtient de l'acétone et un peu d'acide acétique :



Action de l'acide bromhydrique sur l'acide citrique,

par **M. M. MERCADANTE** (1).

Ces expériences ont été entreprises dans le but d'arriver à l'acide tricarballoylique $C^6H^8O^6$ par l'intermédiaire du dérivé bromé $C^6H^7BrO^6$. Par l'ébullition de l'acide citrique séché à 100° avec de l'acide bromhydrique bouillant à 126° , il se forme un produit cristallin, mais qui n'est pas bromé. Ce produit fut dissous dans l'alcool et traité par un courant de gaz chlorhydrique sec. Par l'addition d'eau, il se sépara alors une huile dense, tandis que la solution aqueuse renfermait de l'acide citrique non modifié. L'huile lavée et séchée fut distillée. Elle passe d'une manière constante à 275° et sa composition est celle de l'éther acotinique. Crasso a indiqué 236° pour le point d'ébullition de cet éther; il est probable qu'il avait entre les mains un éther acotinique mélangé d'itaconate d'éthyle, car l'auteur s'est assuré que l'acotinate bout à 275° comme le produit de l'action de l'acide bromhydrique sur l'acide citrique.

L'acide iodhydrique bouillant à 127° ne donne que des traces d'acotinate d'éthyle; peut-être se forme-t-il un produit iodé. M. Dessaignes a déjà observé la formation d'acide acotinique par l'action de l'acide chlorhydrique.

Transformation de l'acide succinique en alcool diatomique,

par **M. Alex. SAYTZEFF** (2).

L'action de l'amalgame de sodium sur un mélange de chlorure de succinyle et d'acide acétique en solutions étherées a conduit l'auteur

(1) *Gazetta chimica Italiana* (1871), p. 248. — *Journal für praktische Chemie*, nouv. sér., t. III, p. 356 (1871), n° 8.

(2) *Journal für praktische Chemie*, nouv. sér., t. III, p. 427 (1871), n° 9.

au butylglycol, qu'il pense être le véritable homologue du glycol ordinaire, et dont il étudie les transformations pour en établir la constitution.

Synthèses par l'acide formique naissant,

par MM. E. CARSTANJEN et A. SCHERTEL (1).

Les auteurs ont cherché à fixer sur les radicaux diatomiques l'acide formique au moment de sa formation. L'éthylène, dans ce cas, devrait donner de l'acide propionique : $C^2H^4 + HCOOH = C^3H^5.COOH$.

De l'éthylène fut dirigé à travers un mélange bouillant de 25^{er} CyK., 50^{er} KHO et 250^{er} d'eau; de là le gaz traversait de l'acide chlorhydrique. Celui-ci se chargea d'ammoniaque et d'éthylamine. Quant au mélange, il fournit de l'acide formique et de petites quantités d'acide propionique qui a été caractérisé par son sel d'argent; cependant celui-ci n'a pu être analysé, faute de matière. On en a également obtenu de petites quantités en faisant passer de l'éthylène à travers un mélange de glycérine et d'acide oxalique chauffé à 110-120°.

Les auteurs continuent ces recherches; ils se proposent également de voir si les acides non saturés, tels que les acides maléique, fumarique, etc., sont susceptibles de fixer H.COOH.

Sur un produit d'addition bromé de l'acide muconique,

par M. ADOR (2).

L'acide muconique s'unit très-facilement au brome lorsqu'on l'agite avec de l'eau bromée, et fournit un acide $C^6H^8Br^2O^4$ qui est isomérique et non identique avec l'acide dibromadipique de MM. Gael et Gay-Lussac. Il ne fond qu'à 205°, en se décomposant, se dissout facilement dans l'alcool, l'éther et l'eau bouillante, et se sépare de sa solution aqueuse bouillante en cristaux opaques assez mal définis. Chauffé avec de l'eau à 150°, il donne un nouvel acide, renfermant encore du brome et qui cristallise en aiguilles longues et déliées, non fusibles à 280°. Par l'action prolongée de l'eau, tout le brome est éliminé et l'on obtient un acide entièrement soluble, peut-être de l'acide adipotartrique.

Sur quelques dérivés de la pipéridine,

par M. J.-W. BRÜHL (3).

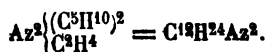
Tout ce qu'on sait relativement à la constitution de la pipéridine, c'est qu'elle constitue une monamine secondaire. M. Cahours, en la

(1) *Journal für praktische Chemie*, nouv. sér., t. IV, p. 51 (1871), n° 12.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 627 (1871), n° 11.

(3) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 738 (1871), n° 13.

traitant par les iodures alcooliques, a obtenu les bases éthylées, etc., mais on n'a pas encore essayé d'y substituer des radicaux diatomiques par l'action des iodures diatomiques, tels que l'iodure d'éthylène. L'auteur a essayé, en conséquence, l'action du bromure d'éthylène. Celui-ci peut agir sur les monamines, d'après M. Hofman, de différentes manières; ainsi, avec la pipéridine, il peut donner la *vinylpipéridine* $\text{Az}(\text{C}^5\text{H}^{10})\text{C}^2\text{H}^3$, la *brométhylpipéridine* $\text{Az}(\text{C}^5\text{H}^{10})(\text{C}^2\text{H}^4\text{Br})$, l'*acéthylpipéridine* $\text{Az}(\text{C}^5\text{H}^{10})(\text{C}^2\text{H}^5\text{O})$ ou la *dipipéridyléthylène-diamine*



C'est ce dernier composé qui prend naissance.

Lorsqu'on mélange de la pipéridine (20^{gr}) avec du bromure d'éthylène (22^{gr}), il se produit une élévation de température considérable et le mélange se boursoufle. Le produit de la réaction est une masse cristalline presque blanche qu'on purifie en la dissolvant dans l'eau, la précipitant par l'alcool et la faisant cristalliser dans l'alcool bouillant. Il est presque insoluble dans l'alcool froid et dans l'éther. Les cristaux apparaissent sous le microscope en tables rhombiques, brillantes, transparentes et incolores; ils peuvent se sublimer. Leur saveur est amère. C'est le bromhydrate



La base est mise en liberté par la potasse sous la forme d'une huile plus légère que l'eau, distillant après dessiccation à 263°. C'est un liquide limpide, d'une odeur ammoniacale, d'une saveur amère et caustique. Refroidie dans un mélange de glace et de sel, elle se prend en une masse cristalline fusible à + 4°. Le *nitrate* est en longs cristaux aciculaires, le *picrate* forme des aiguilles jaunes; le *chlorhydrate* se sépare en beaux cristaux; il en est de même du *sulfate* et de l'*oxalate*. Le *chloraurate* et le *chloroplatinate* $(\text{C}^5\text{H}^{10})^2(\text{C}^2\text{H}^4)\text{Az}^2, 2\text{HCl}, \text{PtCl}_4$ cristallisent également bien.

Action du bromure d'éthylène sur l'éthylène-dipipéridyldiamine. Le mélange réagit à chaud en donnant une masse cristalline blanche, qui est purifiée comme le bromhydrate précédent auquel ressemble beaucoup le nouveau produit. C'est le bromure de diéthylène-dipipéridyldiammonium $[(\text{C}^5\text{H}^{10})^2(\text{C}^2\text{H}^4)^2\text{Az}^2]^+\text{Br}^-$. Le chloroplatinate de cette base est une poudre d'un jaune orange.

L'*hydrate* $(\text{C}^5\text{H}^{10})^2(\text{C}^2\text{H}^4)^2\text{Az}^2(\text{OH})^2$, obtenu par l'action de l'oxyde d'argent humide sur le bromure, se dédouble par la distillation, en don-

nant la base monoéthylénique, dont le chloroplatinate a été analysé; le second produit de ce dédoublement n'a pas encore été examiné, ce pourrait être du glycol, de l'oxyde d'éthylène ou de l'aldéhyde. D'après l'odeur qui se produit, c'est cette dernière qui prendrait naissance.

Sur l'huile de pépins de raisins, par M. A. FITZ (1).

Les pépins de raisin renferment une huile. Cette huile a été saponifiée et le savon a été décomposé par l'acide sulfurique; les acides gras, après plusieurs fusions dans l'eau bouillante, ont été dissous dans l'alcool et leur solution alcoolique précipitée par l'acétate de plomb. Le premier précipité est floconneux et en grande partie soluble dans l'éther; ceux qui suivent sont visqueux et entièrement solubles. La partie insoluble dans l'éther renferme les *acides stéarique* et *palmitique*. La portion soluble renferme de l'*acide érucique*, qui cristallise dans l'alcool après séparation de son sel de plomb.

L'*acide érucique* $C^{22}H^{42}O_2$ fond à 34° et cristallise en aiguilles brillantes (prismes quadratiques). D'après Darby, Websky, Haussknecht, l'érucate de plomb est insoluble ou peu soluble dans l'éther; d'après M. Otto, il y est insoluble. Ces assertions contradictoires se comprennent, car cette solubilité varie beaucoup avec la température. Ainsi 1 gramme d'érucate de plomb, neutre ou acide, qui se dissout dans 17 cent. cubes d'éther bouillant, en exige 450 cent. cubes à 16° . Ce sel est assez soluble dans l'alcool bouillant, peu soluble dans l'alcool froid; la même différence à froid et à chaud s'observe pour sa solubilité dans la benzine et dans l'acétone.

D'après Websky et Haussknecht, l'acide azoteux transforme l'acide érucique en un polymère moins fusible; M. Otto n'a pas pu reproduire cette modification. L'auteur a obtenu ainsi un acide cristallisable en belles aiguilles étoilées et fusible à 56° ; l'*acide brassidique* de Websky et Haussknecht fondait à 60° . Le brassidate de plomb est très-peu soluble dans l'éther bouillant.

Action de la potasse sur l'acide érucique. La potasse en fusion transforme l'acide érucique en *acide arachidique* $C^{20}H^{40}O_2$, fusible à 73° (75° d'après Goessmann), et en *acide acétique*.

L'auteur pense que l'huile de pépins de raisins pourrait trouver de l'usage dans l'alimentation et qu'on pourrait également utiliser le tannin qui y est contenu pour l'amélioration des vins.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 442 et 910 (1871), nos 8 et 17.

Sur les produits d'oxydation de l'huile essentielle d'écroces d'oranges, par MM. WRIGHT et C. PIESSE (1).

Le principe constituant de cette essence, l'*hespéridène* $C^{10}H^{16}$, bouillant à 174° , est violemment oxydé par l'acide nitrique; il se forme des résines et une certaine quantité d'acide oxalique. En employant le bichromate de potasse et l'acide sulfurique étendu à l'ébullition, on convertit une très-faible portion de l'hydrocarbure en un acide qui distille avec l'eau et qui est de l'acide acétique mélangé de traces d'acide formique et d'acides supérieurs. Après le traitement, une partie de l'essence ne distille plus qu'au-dessus de 200° .

Sur un nouveau principe, volatil et sucré, trouvé dans le caoutchouc de Bornéo, par M. A. GIBARD (2).

Ce produit, nommé *bornésite* par l'auteur, est d'une extraction difficile à cause de la grande quantité de matières salines employées à la coagulation du caoutchouc; mais quand elle a été purifiée par des traitements convenables, elle se présente sous forme de prismes transparents quadrangulaires, dérivés du prisme rhomboïdal droit. Ces cristaux sont très-solubles dans l'eau et peu solubles dans l'alcool concentré; en ajoutant un volume considérable d'alcool à 95° bouillant à une solution concentrée et bouillante de bornésite dans l'eau, on l'obtient bien cristallisée.

Elle fond à 175° sans se décomposer, et elle se sublime à 205° en se décomposant légèrement.

Elle ne fermente pas; elle ne réduit le tartrate cupropotassique que si elle est soumise pendant quelques instants à l'ébullition avec de l'eau légèrement acidulée.

L'acide sulfurique la dissout à froid. Traitée par un mélange d'acide azotique et d'acide sulfurique, elle se transforme en un produit nitré, fusible vers 30° à 35° et détonant par le choc.

Sa composition est représentée par la formule $C^{14}H^{14}O^{12}$ (en équivalents). Chauffée en vase clos à 120° avec un excès d'acide iodhydrique fumant, elle se dédouble, comme la dambonite, en éther méthylodhydrique et en dambose. Mais la dambonite et la dambose qui en provient n'ont aucune action sur la lumière polarisée, tandis que la bornésite a un pouvoir rotatoire à droite qui est environ la moitié de celui

(1) *Chemical News*, t. XXIV, p. 147.

(2) *Comptes rendus*, t. LXXIII, p. 426.

du sucre de cannes. La dambose qu'elle fournit par son dédoublement n'agit pas sur la lumière polarisée.

L'auteur en conclut que la dambonite et la dambose doivent être considérées comme des dambosates de méthyle. Mais tandis que la dambonite et la dambose, dénuées du pouvoir rotatoire, correspondent aux formules $C^8H^8O^6$ et $C^8H^6O^6$, la combinaison de deux molécules de dambose paraît créer dans la bornésite un pouvoir rotatoire qui disparaît lorsque ce principe sucré se dédouble au contact des hydracides; par conséquent la formule de ce corps paraît devoir s'écrire $C^{14}H^{14}O^{12}$.

Sur une paraffine d'un point de fusion très-élevé,
par M. GALLETTY (1).

Cette paraffine, trouvée dans un condensateur de forme spéciale servant à retenir l'huile brute de paraffine extraite du boghead, se distingue d'autres corps semblables, non pas par son analyse qui concorde avec la formule $n(CH^2)$, mais par sa densité qui est de 0,940, par sa solubilité dans la benzine à 18° qui est de 1/1000 seulement, enfin parce qu'elle fond à 86°. Elle ressemble à la cire d'abeilles. C'est le terme le plus élevé qu'on connaisse dans la série des paraffines. Le cérotène $C^{27}H^{54}$ fond à 57°, le mélène $C^{30}H^{60}$ à 62°.

Cette paraffine est plus rapidement attaquée par le chlore que le cérotène. Elle donne un corps noir huileux qui dégage, lorsqu'on le chauffe, des torrents d'acide chlorhydrique et une huile particulière.

Chauffée avec l'acide nitrique ($D. = 1,4$), cette paraffine est attaquée en une heure ou deux et convertie principalement en corps nitrés solubles dans les alcalis, comme dans le cas de la paraffine ordinaire dont l'attaque demande seulement un peu plus de temps. Le produit de celle-ci contient des acides gras (ac. butyrique, etc.), des acides de la série succinique et surtout une huile nitrée transparente, soluble dans l'acide nitrique chaud et dans les alcalis, donnant à la distillation de l'ammoniaque et des bases analogues à la pyridine sans traces d'aniline.

Note sur l'hexachlorure de benzine, par M. Zach. HEYS (2).

Ce corps se prépare sans difficulté par la méthode de Lesimple; il n'est pas accompagné de produits secondaires et se sépare facilement de l'excès de benzine par la distillation. Il cristallise dans la benzine

(1) *Chemical News*, t. xxiv, p. 18.

(2) *Zeitschrift für Chemie*, t. vii, p. 293 (1871), n° 10.

en cristaux monocliniques volumineux, incolores et transparents. Il fond exactement à 137°, ainsi notablement plus haut que ne l'indiquaient Mitscherlich (132°) et Laurent (135-140°). La potasse alcoolique bouillante le transforme en trichlorobenzine pure, bouillant à 207°.

M. Vohl a annoncé que l'acide nitrique fumant transforme à l'ébullition l'hexachlorure de benzine en aiguilles ou en tables cristallines; cette assertion n'est pas fondée, car l'hexachlorure n'est nullement attaqué dans ces circonstances, même lorsque l'acide nitrique est mélangé d'acide sulfurique. Cette inertie de l'hexachlorure est intéressante parce qu'elle montre que la facilité des composés aromatiques à former des corps nitrés disparaît lorsque les atomes de carbone ne sont plus unis par deux affinités.

Chauffé avec une solution alcoolique d'acétate de potassium, à 150°, l'hexachlorure de benzine donne du chlorure de potassium et une solution qui abandonne, par l'évaporation, de beaux cristaux incolores, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool bouillant, ne fondant ni ne s'altérant à 250°. En même temps il se sépare une petite quantité d'un produit liquide, probablement de la benzine trichlorée.

Sur les acides sulfoconjugués de la benzine,
par M. H. ROSE (1).

De la nitrobenzine pure, préparée avec de la benzine cristallisée, fut mise en digestion avec de l'acide sulfurique fumant, et l'acide sulfoconjugué obtenu fut purifié en le transformant en sel barytique.

L'acide libre cristallise de sa solution aqueuse concentrée en masses lamelleuses limpides, déliquescentes. L'eau de cristallisation et le point de fusion (60-70°) n'ont pas pu être déterminés exactement. Il est soluble dans l'alcool, très-peu dans l'éther. Cet acide ainsi que ses sels ont une saveur amère.

Sel barytique $(C^6H^4(AzO^2)SO^3)^2Ba + H^2O$. Cristaux durs et jaunâtres, peu solubles dans l'eau froide, insolubles dans l'alcool.

Sel de plomb $(C^6H^4(AzO^2)SO^3)^2Pb + 2H^2O$. Mamelons blancs très-solubles dans l'eau bouillante, assez solubles dans l'eau froide, solubles dans l'alcool et précipitables par l'éther de la solution alcoolique.

Sel de calcium. Très-soluble dans l'eau bouillante; par un refroidissement rapide, il se dépose en lamelles brillantes, avec $3H^2O$; par un refroidissement lent, il cristallise en prismes volumineux, renfermant $2H^2O$. Sa solution alcoolique est précipitée par l'éther.

(1) *Zeitschrift für Chemie*, t. VII, p. 234 (1871), n° 8.

Sel de cuivre. Prismes verdâtres, très-solubles, renfermant $4H^2O$.

Sel de potassium $C^6H^4(AzO^2)SO^2K$. Lamelles brillantes ou aiguilles réunies en faisceaux, obtenues par le refroidissement de la solution aqueuse bouillante, concentrée ou étendue. Peu soluble dans l'eau froide et dans l'alcool.

Sel de sodium. Lamelles assez solubles dans l'eau et dans l'alcool bouillant; la solution alcoolique n'est précipitée que lentement par l'éther, à l'état cristallisé.

Action du chloral sur l'aniline, par M. O. WALLACH (1).

Cette action a déjà été étudiée par M. Maumené (2). Les expériences de l'auteur sont en contradiction avec celles de M. Maumené. L'action est très-énergique; après le refroidissement, le produit se prend en une masse cristalline blanche.

Le corps produit, qui cristallise très-bien dans l'alcool, est une base soluble dans les acides, mais en se décomposant. Il est insoluble dans les alcalis, qui le décomposent à chaud en produisant une odeur analogue à celle du cyanure de phényle. Sa solution chlorhydrique donne avec le chlorure de platine de grandes lames brillantes.

La toluidine se comporte comme l'aniline et se dissout dans le chloral avec élévation de température, en produisant un corps qui peut s'obtenir en beaux cristaux.

Le chlorhydrate d'aniline réagit avec une grande énergie sur l'aldéhyde; la réaction est terminée au bout de quelques minutes. Il ne réagit au contraire pas à froid sur le chloral, et à chaud l'action est très-lente. Le mélange se colore en vert, et, par l'addition d'eau, il se sépare un chlorhydrate peu soluble d'une base incolore et cristallisable dans l'alcool. Cette base forme des sels jaunes peu solubles et est décomposée à froid par les alcalis avec séparation d'une huile à odeur de cyanure de phényle.

Sur les acides bibromo- et nitrobibromophénylsulfureux,
par M. B. DOUGLAS WILLIAMS (3).

Les cristaux de bibromobenzine (fusible à 89° et bouillant à 219°) se dissolvent lentement dans l'acide sulfurique fumant.

L'acide sulfoconjugué qui en résulte, isolé par l'action de l'hydro-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 668 (1871), n° 12.

(2) *Bulletin de la Société chimique*, t. XIII, p. 409.

(3) *Zeitschrift für Chemie*, t. VII, p. 302 (1871), n° 10.

gène sulfuré sur son sel de plomb, est en aiguilles soyeuses qui se transforment peu à peu en tables dures et volumineuses. Il est soluble dans l'eau, moins soluble dans l'alcool et encore moins dans l'éther; il paraît fondre à 117°. D'après Schmitt il fond à 84-86° dans son eau de cristallisation ($2\text{H}_2\text{O}$).

Le sel calcique $(\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}^2\text{SO}^3)^2\text{Ca} + 4\text{H}_2\text{O}$ est très-soluble et cristallisable en longues aiguilles rhomboïdales (?).

Le sel d'argent $(\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}^2\text{SO}^3\text{Ag})^2 + 3\text{H}_2\text{O}$ cristallise en aiguilles rhomboïdales (?) très-solubles, perdant facilement leur eau. Le sel de plomb, moins soluble, est en longues aiguilles hexagonales, ou en tables quadrangulaires, avec $3\text{H}_2\text{O}$. Le sel barytique, qui renferme $2\text{H}_2\text{O}$, est en lames quadrangulaires incolores, très-solubles. Le sel potassique cristallise en fines aiguilles rhomboïdales (?), avec H_2O qu'elles perdent facilement. Le sel de sodium renferme $1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$.

Cet acide, chauffé avec de l'acide nitrique fumant, donne le dérivé nitré $\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}^2(\text{AzO}^2)\text{SO}^3\text{OH}$, qui est très-soluble. Ses sels, sauf celui de plomb, sont aussi très-solubles.

Le sel potassique cristallise avec $2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, en aiguilles incolores. Le sel barytique $(\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}^2(\text{AzO}^2)\text{SO}^3)^2\text{Ba} + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ est en amas d'aiguilles. Le sel de cuivre s'obtient en mamelons cristallins renfermant H_2O . Le sel de plomb est en aiguilles rougeâtres, renfermant $2\text{H}_2\text{O}$.

Ces recherches font voir, dit l'auteur, que le brome n'est pas facilement remplacé par du métal dans l'acide nitrobromophénylsulfureux.

Sur l'acide dibromophénylsulfureux, par M. Ad. WOELZ (1).

L'auteur a préparé cet acide dans le but d'arriver à un phénol triatomique et à un acide tricarboné de la benzine. Ses observations confirment celles de M. D. Williams, sauf sur quelques points. Cet acide renferme 3 mol. d'eau de cristallisation; il en perd 2 à 100° et le reste à 120°, en même temps que l'acide se décompose. L'acide hydraté fond à 97-98°.

Le sel barytique séché sur l'acide sulfurique est anhydre; il cristallise en lamelles rhomboïdales peu solubles à froid.

Le sel de calcium $(\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}^2\text{SO}^2\text{O})^2\text{Ca} + 9\text{H}_2\text{O}$ est en aiguilles soyeuses efflorescentes. Le sel de cuivre est en lamelles brillantes vertes, très-efflorescentes et paraissant renfermer $14\text{H}_2\text{O}$.

Le sel d'ammonium cristallise de sa solution concentrée en aiguilles

(1) Zeitschrift für Chemie, t. VII, p. 353 (1871), n° 12.

ou, si l'évaporation est lente, en tables dures, très-solubles. L'eau de cristallisation n'a pas été déterminée.

L'auteur pense que cet acide est isomérique avec celui décrit autrefois par M. Schmitt.

Le sel potassique de cet acide a été fondu avec la potasse, mais on n'a obtenu qu'un produit amorphe brun, en petite quantité.

Pour obtenir l'acide tricarboné, le même sel de potassium a été chauffé avec du cyanure de potassium, dans un courant d'acide carbonique; il s'est sublimé du sulfite et du sulfure d'ammonium et une petite quantité d'un produit huileux, dégageant de l'ammoniaque par l'action de la potasse alcoolique; la solution alcoolique laisse déposer peu à peu des aiguilles fusibles vers 112° , insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et dans l'éther, et dont l'auteur n'a pas pu faire l'analyse, mais qu'il estime être un tricyanure. Le produit huileux, provenant de plusieurs opérations, a été traité pendant longtemps par la potasse alcoolique bouillante. Il se forme ainsi un acide cristallisable en petites aiguilles solubles dans l'eau bouillante. Le rendement est très-faible et l'auteur n'a pas pu étudier cet acide.

Sur les oxydes de phényle et de diphenyle,
par M. W. HOFFMEISTER (1).

Ce Mémoire est un développement de deux notes publiées précédemment (2). Nous n'en extrairons que ce qui est nécessaire pour compléter ces deux notes. A la préparation de l'éther phénylique par l'action du phénol sur le sulfate de diazobenzol, l'auteur en ajoute une autre, par la distillation du benzoate de cuivre, opération déjà réalisée par MM. List et Limpricht. Le produit brut de cette distillation est chauffé avec de la soude et distillé avec de l'eau aussi longtemps que celle-ci entraîne des gouttes huileuses; on retrouve ainsi, combiné à la soude, environ les $\frac{2}{7}$ de l'acide benzoïque employé. L'huile est chauffée d'abord au bain-marie pour expulser la benzine, puis distillée. On obtient ainsi un produit distillant de 246 à 248° et se concrétant dans un mélange réfrigérant; ce produit ainsi solidifié, séparé de la partie restée liquide, fond à 27° ; c'est l'éther phénylique (dont le point de fusion a été indiqué à 148° , dans la précédente note, par suite d'une faute d'impression).

L'éther phénylique obtenu par ce procédé est moins pur, car il

(1) *Zeitschrift für Chemie*, t. VII, p. 191. Août 1871.

(2) *Bulletin de la Société chimique*, t. XIV, p. 170 et 403.

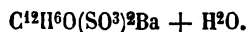
renferme du diphényle qui reste libre lorsqu'on traite le produit par l'acide sulfurique concentré, qui forme, avec l'éther phénylique, un acide sulfoconjugué décrit précédemment, ainsi que son sel de baryum. Son sel de sodium cristallise par refroidissement de sa solution en tables rhomboïdales microscopiques $C^{12}H^8O(SO_3)^2Na^2$. Le sel d'argent cristallise dans les mêmes circonstances en agrégations mamelonnées anhydres.

Éther phénylique binitré $C^{12}H^8O(AzO^2)^2$. Longues aiguilles soyeuses et jaunâtres, solubles dans l'alcool, la benzine et l'acide acétique, fusibles à 135° et distillables sans décomposition.

L'éther diamidophénylique a été obtenu par l'action de l'étain et de l'acide chlorhydrique sur l'éther binitré, en précipitant l'étain par H_2S , concentrant, ajoutant de l'ammoniaque et évaporant rapidement à sec. Il cristallise dans l'alcool en lamelles incolores, se colorant peu à peu à l'air humide et fondant à 185° . Il n'est pas distillable sans décomposition. Il donne un sulfate cristallisable en belles aiguilles, soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool.

Éther phénylique bibromé $C^{12}H^8Br^2O$. On l'obtient en ajoutant peu à peu du brome à l'éther phénylique dissous dans le sulfure de carbone, et faisant recristalliser dans l'alcool, d'où il se dépose en lamelles nacrées, incolores, groupées concentriquement. Il est soluble dans la benzine, l'acide acétique et l'éther. Il fond à $53-55^\circ$ et bout à 360° .

Oxyde de diphénylène. Il donne facilement un acide sulfoconjugué, dont le sel barytique cristallise en aiguilles renfermant



Il possède une belle fluorescence bleue.

Oxyde de diphénylène binitré $C^{12}H^6O(AzO^2)^2$. Poudre jaunâtre dense, cristallisable dans l'alcool qui n'en dissout que peu; l'éther et la benzine le dissolvent plus facilement. Il fond à 200° et se sublime en se décomposant en partie. Le dérivé amidé se colore rapidement à l'air.

Oxyde de diphénylène bibromé $C^{12}H^6Br^2O$. On le prépare comme l'éther phénylique bibromé; il cristallise dans l'alcool en lamelles incolores, fusibles à 185° et distillant sans décomposition.

Nouveaux modes de formation d'hydrocarbures,

par M. Fr. PFANNKUCH (1).

Par la distillation du phénate de potasse avec le benzoate, il se forme du carbonate de potasse et du diphényle. Par la distillation avec de

(1) *Journal für praktische Chemie*, nouv. sér., t. LV, p. 35 (1874), n° 11.

l'acétate de potasse, il se forme de même du toluène qui est mélangé d'un produit cristallisable, distillant à une température plus élevée.

L'éthylate de potassium distillé avec un benzoate donne de l'éthyle-benzine. Pour diminuer la carbonisation du mélange, il est bon d'y ajouter du sable ou de la pierre ponce.

Lorsqu'on chauffe du phénate de potasse avec du succinate, il se produit entre autres du toluène et un produit cristallisable, doué d'une odeur très-agréable. Avec l'oxalate, on obtient du diphenyle.

Action du soufre sur les sels organiques. Lorsqu'on distille du benzoate de baryte avec du soufre, on obtient, outre de la benzine, un mélange de deux corps cristallisables. C'est du tolane $C^{14}H^{10}$, mélangé de sulfure de tolane. Pour le purifier, on le distille sur du plomb très-divisé (précipité par le zinc, mélangé de sable fin et séché à l'abri de l'air), puis on le rectifie. Le tolane ainsi produit est formé d'après l'équation:



Sur une nouvelle phénylène-diamine, par M. P. GRIESS (1).

Lorsqu'on soumet à la distillation sèche les deux diamido-acides isomériques avec l'acide diamidobenzoïque que l'auteur a fait connaître (2), ils se décomposent d'après l'équation :



Quel que soit l'acide qu'on emploie, la base $C^6H^8Az^2$ est la même; elle est facilement soluble dans l'eau bouillante; une solution aqueuse chaude l'abandonne pendant le refroidissement sous la forme de cristaux blancs, ou de petites tables ou feuilles rectangulaires légèrement colorées en rouge. Elle est très-soluble dans l'alcool et dans l'éther, même à froid. Elle fond à 99° en une huile jaunâtre, bouillant à 252° .

Cette base (3) diffère des deux phénylène-diamines découvertes par M. Hofmann, tout en ayant la même composition. Voici les caractères de ces différents composés :

	Point de fusion.	Point d'ébullition.
a) Phénylène-diamine (Hofmann)	63°	287°
b) Phénylène-diamine (Hofmann)	140	267
Nouvelle phénylène-diamine	99	252

Le sulfate de la nouvelle base cristallise en petites feuilles nacrées,

(1) *Journal für praktische Chemie*, nouv. sér., t. III, p. 143 (1871).

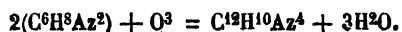
(2) *Bulletin de la Société chimique*, t. XIII, p. 248.

(3) *Répertoire de Chimie pure*, t. V, p. 571.

facilement solubles dans l'eau bouillante, peu solubles dans l'eau froide. Desséché entre des doubles de papier joseph, il présente la composition $C^6H^4(AzH^2),SH^2O^3 + 1\frac{1}{2}H^2O$. L'eau de cristallisation est éliminée à une température un peu supérieure à 100° .

Le sel double de platine se dépose sous la forme de petites aiguilles brun-rouge, lorsqu'on ajoute du perchlorure de platine à la solution chlorhydrique de la base.

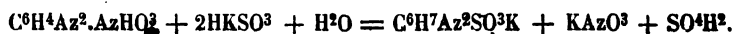
Une solution chlorhydrique moyennement étendue de la nouvelle phénylène-diamine, additionnée d'une solution concentrée de perchlorure de fer, laisse déposer immédiatement de belles aiguilles rouge rubis du chlorhydrate d'une nouvelle base dont la formule est sans doute $C^{12}H^{10}Az^4$ et qui se forme en vertu de l'équation



Si on ajoute de l'ammoniaque à une solution aqueuse bouillante du chlorhydrate, la base se précipite sous la forme d'aiguilles microscopiques d'un jaune vif, presque entièrement insolubles dans tous les véhicules neutres.

Action des sulfites sur quelques combinaisons diazoïques,
par MM. Ad. STRECKER et P. ROEMER (1).

Le nitrate de diazobenzol se dissout dans le sulfite acide de potassium, avec élévation de température, dégagement de SO^3 et coloration rouge-orange. Par l'évaporation, la liqueur se prend en une bouillie cristalline renfermant un sel de potassium qu'on peut faire recristalliser. Ce sel, qui renferme 7,8 % d'eau (1 moléc.), a pour composition, après dessiccation à 120° , $C^6H^7Az^2SO^3K$.



C'est l'acide sulfurique formé qui provoque le dégagement d'acide sulfureux.

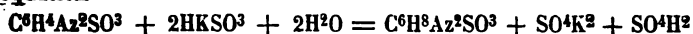
Ce sel est peu soluble dans l'eau froide, insoluble dans l'alcool. Chauffé avec de la chaux sodée, il ne fournit ni ammoniaque ni aniline. L'acide nitrique bouillant en sépare le soufre à l'état d'acide sulfurique.

Le sel de baryum, obtenu par double décomposition, renferme $(C^6H^7Az^2SO^3)^2Ba$, plus de l'eau de cristallisation qui se dégage à 115° . Il se sépare, par refroidissement, en cristaux incolores.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 784 (1871), n° 14.

Le sel potassique réduit le nitrate d'argent, mais la solution filtrée renferme un sel d'argent cristallisable en lames jaunes. Les sels de cuivre et de mercure sont également réduits.

L'acide diazobenzolsulfureux se dissout de même dans le sulfate de potassium, et l'on obtient un sel potassique très-soluble qu'on ne peut guère séparer, par cristallisation, des sels qui l'accompagnent. L'acide libre de ce sel s'obtient en traitant le produit par un excès de HCl, reprenant par l'eau bouillante ou par l'alcool faible. L'acide cristallise ainsi en aiguilles ou en lamelles incolores, anhydres, à réaction acide, peu solubles dans l'eau froide, très-solubles à l'ébullition, moins solubles dans l'alcool. Il renferme $C^6H^3Az^2SO^3$. Il se forme d'après l'équation



La chaux sodée ne sépare que la moitié de l'azote à l'état d'ammoniaque; l'acide nitrique bouillant n'en sépare pas le soufre à l'état d'acide sulfurique.

Le sel barytique $(C^6H^7Az^2SO^3)^2Ba$ forme de longs cristaux aciculaires, renfermant 15 % d'eau qu'ils perdent à 115°.

Le sel de plomb est en petits cristaux blancs, renfermant $2H^2O$.

Ces sels sont isomériques avec ceux obtenus par le nitrate de diazobenzol.

L'acide libre réduit les sels d'argent et de mercure.

Sur un chloronitrophénol isomérique, par M. A. FAUST (1).

Des quantités égales de phénol et d'acide sulfurique furent chauffées au bain-marie, le produit fut saturé de chlore, puis versé dans de l'acide azotique de 1,33 de densité. Les chloronitrophénols ainsi obtenus furent transformés en sels potassiques et séparés par cristallisation. On obtint ainsi deux dichloronitrophénols connus et un dinitrochlorophénol fusible à 111°, identique avec celui décrit par MM. Faust et Saame. Ce dichloronitrophénol se produit aussi par l'action du chlore sur le dinitrophénol fusible à 114°, ainsi que par réduction de l'acide picrique, transformation de l'amidodinitrophénol en combinaison diazoïque et action de HCl sur cette dernière.

Ce dinitrochlorophénol (β), traité par le sulfure ammonique, fournit après évaporation au bain-marie et traitement du résidu par HCl étendu et bouillant, de courtes aiguilles jaunâtres, se colorant en brun, et qui constituent le chlorhydrate de β -amidonitrochlorophénol.

(1) Zeitschrift für Chemie, t. VII, p. 338 (1871), n° 11.

$C^6H^3Cl(AzH^2)(AzO^2)O.HCl$. Le sulfate, qui est aussi assez soluble, cristallise en lamelles jaunes et brillantes. Ce sulfate, traité par du carbonate de baryte, donne de fines aiguilles foncées et solubles du *sel de baryte* $(C^6H^3Cl(AzH^2)(AzO^2)O)^2Ba + 4H^2O$.

β-Chloronitrophénol $C^6H^4Cl(AzO^2)O$. Il s'obtient à l'aide du sulfate précédent, par la méthode de Griess. Il cristallise dans l'eau bouillante en aiguilles opalines, et se dépose en partie à l'état d'une huile qui se concrète peu à peu. Il est soluble dans l'éther, le chloroforme, l'alcool, d'où il ne cristallise que difficilement. Il fond à 111° (comme le dinitrochloro-phénol). Son *sel potassique* $C^6H^3(AzO^2)ClOK + H^2O$ est en petites aiguilles brunes solubles. Le *sel de baryte* cristallise en aiguilles jaunes $(C^6H^3(AzO^2)ClO)^2Ba + 7H^2O$. Le sel d'argent cristallise en aiguilles aplaties d'un brun cuivré, assez peu solubles dans l'eau.

Le *chlorhydrate d'amidochlorophénol* $C^6H^4Cl(AzH^2)O.HCl$, obtenu par réduction du chloronitrophénol, constitue des lamelles jaunâtres facilement solubles.

Sur l'acide oxyptérique ou styphnique,
par M. J. SCHREDER (1).

Nous avons déjà indiqué les résultats principaux de l'auteur (2). Voici le résumé de son mémoire détaillé :

Un examen comparé de la trinitrorésorcine et de l'acide styphnique montre leur parfaite identité. La forme cristalline est la même : prismes hexagonaux pyramidés et basés. Les déterminations cristallographiques ont été faites par M. Ditscheiner.

Triamidorésorcine. La trinitrorésorcine est vivement attaquée par l'étain et l'acide chlorhydrique ; on obtient un liquide épais, rougeâtre ; si elle était d'un vert brun, il faudrait continuer la réduction. Par le refroidissement, il se dépose des prismes déliés qu'on recueille sur une plaque poreuse ; et qu'on redissout dans une très-petite quantité d'eau pour les précipiter de nouveau par HCl. Finalement, on les lave à l'alcool et les sèche dans le vide.

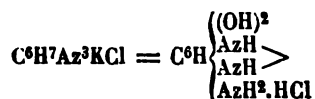
Ces cristaux renferment $C^6H(OH)^2(AzH^2)^3.3HCl + SnCl^2 + H^2O$. Ils sont incolores et se décomposent déjà au bain-marie ; leur solution aqueuse s'oxyde à l'air en rougissant. Si l'on précipite l'étain par H^2S , on obtient le chlorhydrate de triamidorésorcine en aiguilles mamelonnées, jaunâtres, solubles dans l'eau, précipitables par HCl. Ce sel

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLVIII, p. 244. Mai 1871.

(2) *Bulletin de la Société chimique*, t. xv, p. 243.

rougit à l'air et se décompose à 100°. L'ammoniaque produit dans sa solution une coloration jaunâtre, devenant rapidement brune et verte, puis se sépare de fines aiguilles d'un éclat métallique, d'un gris vert, qui constituent l'amidodiimido-résorcine. La potasse produit une coloration jaunâtre devenant bientôt d'un bleu foncé à l'air.

Amidodiimido-résorcine. Elle se forme par l'action du chlorure ferrique ou de l'air sur la triamidorésorcine. Lorsqu'on ajoute du chlorure ferrique à une solution de chlorhydrate de triamidorésorcine, elle devient rouge cerise et laisse déposer, soit spontanément, soit par addition de HCl, des aiguilles d'un rouge foncé, à éclat métallique bleu. On peut aussi obtenir celles-ci en faisant simplement passer un courant d'air dans la solution du chlorhydrate de triamidorésorcine jusqu'à coloration rouge foncé. Ces cristaux sont le chlorhydrate d'amidodiimidorésorcine.



Ce sel n'est pas très-soluble dans l'eau froide ; par l'évaporation de sa solution, il se sépare une substance brune ; mais par l'évaporation dans le vide, on obtient des aiguilles étroites de 5 à 6 millim. de longueur. La couleur rouge de la solution devient bleu foncé par les alcalis. L'ammoniaque ajoutée à ce sel, délayé dans un peu d'eau, le transforme en *amidodiimidorésorcine* libre $\text{C}^6\text{H}(\text{OH})^2\text{Az}^2\text{H}^2.\text{AzH}^2 + \text{H}^2\text{O}$. Celle-ci est à peine soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool et dans l'éther, soluble dans la potasse avec une belle coloration bleue. Elle possède un éclat métallique d'un vert foncé. Desséchée, elle se présente en amas d'aiguilles feutrées, perdant encore de leur poids à 100° en perdant leur éclat et en devenant bleues.

L'extrait de sapin, qui fournit l'acide styphnique par l'action de l'acide nitrique, donne une quantité abondante de résorcine, mais en même temps il se forme une autre combinaison bien cristallisée, précipitable par les sels de plomb et dont quelques traces suffisent pour produire avec le chlorure ferrique une coloration rouge intense.

Sur deux modifications de la benzophénène,

par M. Th. ZINCKE (1).

L'auteur a obtenu par l'oxydation du diphénylméthane un produit ayant la composition de la benzophénone (2). Ce produit se prend par

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. iv, p. 576 (1871), n° 11.

(2) *Bulletin de la Société chimique*, t. xv, p. 264.

le froid en une masse cristalline, fusible à $26 - 26^{\circ}5$ et distillant à 300° , en donnant un liquide limpide dont la cristallisation se fait lentement en produisant des cristaux isolés qui augmentent peu à peu de volume. Ces cristaux paraissent être des prismes monocliniques. Ils renferment $C^{13}H^{10}O$; ils sont solubles dans l'alcool et dans l'éther, qui les abandonnent à l'état liquide.

La benzophénone ordinaire, au contraire, obtenue par la distillation du benzoate de chaux, fond à $48-49^{\circ}$ et cristallise dans le système rhombique. Cette différence ne pouvait guère être attribuée à une isomérisie proprement dite. En réalité, le nouveau produit obtenu par l'auteur résulte d'une isomérisie physique. C'est une modification instable de la benzophénone; en effet, elle ne tarde pas à changer de nature et à se transformer en cristaux rhombiques fusibles à 46° , qui caractérisent la benzophénone ordinaire; cette transformation est immédiate au contact d'un cristal de benzophénone ordinaire.

La modification monoclinique s'obtient aussi en redistillant les produits supérieurs de la préparation de l'acétone méthylphénylique.

De semblables isomérisies physiques paraissent, du reste, être assez fréquentes; c'est le cas, par exemple, pour les deux alcools stilbéniques.

Recherches sur les éthers benzyliques,
par M. Fr. SINTENIS (1).

Les éthers benzyliques (méthyle, éthyle et phénylbzylques), soumis à l'action du chlore ou du brome à froid ou à chaud, ne donnent pas de dérivés de substitution, et ce n'est qu'en se plaçant dans des conditions toutes spéciales qu'on a pu obtenir des dérivés substitués de l'éther phénylbzylque.

Lorsqu'on traite à froid l'éther méthylbenzylque $C^6H^5CH^2OCH^3$ par du chlore sec, on obtient comme produit de décomposition de l'essence d'amandes amères C^6H^5COH , du chlorure de méthyle et de l'acide chlorhydrique. A chaud, on obtient du chlorure de benzoyle C^6H^5COCl et du chlorure de méthyle. En opérant à froid sur l'éther éthylbenzylque en présence d'iode, il se forme de l'essence d'amandes amères chlorée C^6H^4ClCOH et de l'iodure d'éthyle.

L'éther phénylbzylque $C^6H^5CH^2OC^6H^5$, que MM. Lauth et Grimaux (2) ont obtenu par l'action du phénate de potassium sur le chlo-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 697 (1871), n° 13. — *In extenso*: *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLXI, p. 329; mars 1872.

(2) *Bulletin de la Société chimique*. Nouv. sér., t. VII, p. 107.

sure de benzyle, bout à 286-287° et fond à 38-39°. Traité par le chlore ou le brome à froid, il donne du trichlorophénol (fusible à 57-58°) ou du tribromophénol (fusible à 95°) et du chlorure ou du bromure de benzyle. Ce dédoublement est probablement dû à l'action de l'acide chlorhydrique formé dans la première phase de la réaction ; il est analogue à celui qu'éprouve l'anisol sous l'influence de l'acide iodhydrique. En effet, l'éther phénylbenzylique fournit du chlorure de benzyle et du phénol lorsqu'on le chauffe avec HCl concentré. On peut empêcher cette saponification en neutralisant par l'oxyde de mercure l'acide chlorhydrique formé ; ce procédé a déjà été employé par M. Hlasiwetz pour préparer les dérivés iodés du phénol.

On ajoute peu à peu du brome à une solution alcoolique de l'éther, tenant de l'oxyde de mercure en suspension. Le mélange s'échauffe et, après le refroidissement, il se sépare une huile qu'on lave à l'alcool et qu'on dissout dans de l'éther. Après expulsion de l'éther, il reste une masse solide qu'on fait recristalliser dans l'alcool bouillant. On obtient ainsi des aiguilles blanches, insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool froid, solubles dans l'alcool bouillant et dans l'éther, inattaquables par la soude et fusibles à 59-59°,5. C'est le dérivé monobromé $C^6H^4OBr = C^6H^5.CH^2O.C^6H^4Br$.

Le dérivé chloré $C^6H^5.CH^2O.C^6H^4Cl$ s'obtient de même en longues aiguilles fusibles à 71-71°,5.

L'auteur espère, par le même procédé, pouvoir obtenir les dérivés de substitution des autres éthers benzyliques.

Recherches sur les dérivés de l'acide β -parabromocrésylsulfureux,
par MM. Fred.-C.-G. MUELLER (1).

Amide de l'acide orthocrésylsulfureux. Cette amide, dont la formation a déjà été indiquée (2), fond à 91-92° ; déposée de sa solution concentrée froide, elle est en cristaux plumeux ; au contraire, si elle cristallise à 30°, elle forme des tables limpides et volumineuses. C'est évidemment l'amide de l'acide *ortho*, car celle de l'acide *méta* fond à 140° et le chlorure correspondant à 68-69°. (Dans la note antérieure de MM. Huebner et Mueller, l'acide correspondant à cette amide est envisagé comme l'acide *méta*. On voit que l'histoire de tous ces dérivés est loin de se débrouiller.)

Acide β -nitro-parabromocrésylsulfureux. Cet acide, obtenu par l'ac-

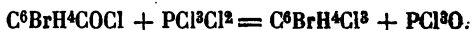
(1) *Zeitschrift für Chemie*, t. VII, p. 299 (1871), n° 10.

(2) *Voyez Bulletin de la Société chimique*, t. XV, p. 248.

tion de l'acide nitrique sur l'acide β -parabromocrésylsulfureux, est soluble dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther, et cristallise par évaporation sur l'acide sulfurique en aiguilles étoilées très-déliquescentes. Sa saveur est très-amère. Ses sels sont solubles et cristallisent bien, sauf le sel de calcium, mais les cristaux sont toujours très-petits. L'examen microscopique de ces sels montre qu'ils ne sont pas mélangés à des isomères. Le *sel barytique* $(C^6H^2Br(AzO^2).CH^3SO^3)^2Ba + 2H^2O$ cristallise en mamelons durs ou en aiguilles étoilées. Le *sel de plomb* cristallise par refroidissement en petits cristaux ayant la forme de navettes, renfermant $2H^2O$. Le *sel de potassium* est anhydre et cristallise de même. Le *sel de sodium*, moins soluble que les précédents, est en faisceaux d'aiguilles renfermant H^2O .

Action du perchlorure de phosphore sur l'acide orthobromobenzoïque, par M. Fred.-C.-G. MUELLER (1).

La réaction se passe d'une manière très-nette. Le *chlorure de bromobenzoyle* produit est un liquide dense, limpide, très-réfringent, bouillant à 239° (non corrigé), décomposable par l'eau. Ce chlorure fut traité en tube scellé par un excès de perchlorure de phosphore, à 200° , dans l'espoir de produire la réaction



Le produit de la réaction commence à bouillir à 110° , puis le thermomètre monte peu à peu à 239° . La décomposition a donc été plus profonde, car le produit attendu devrait distiller à une température bien plus élevée. Il est probable que par l'action du chlorure de phosphore le brome a été éliminé; en effet, on remarque qu'une portion de celui-ci est mis en liberté.

Sur l'oxydation des acides crésylsulfureux, par M. Ira REMSEN (2).

L'acide crésylsulfureux brut, qui renferme les acides *ortho* et *méta*, fut traité par un mélange de bichromate de potasse et d'acide sulfurique au bain-marie; après que le dégagement de gaz eut cessé, on neutralisa par de la craie, on précipita l'excès d'acide chromique par de la baryte et l'on évapora à sec le liquide filtré. Il resta une masse saline blanche qui fut traitée par l'alcool, après addition d'acide sulfu-

(1) *Zeitschrift für Chemie*, t. VII, p. 301 (1871), n° 10.

(2) *Zeitschrift für Chemie*, t. VII, p. 297 (1871), n° 10.

rique. On obtint ainsi un acide identique avec l'acide parasulfobenzoïque, ainsi qu'un autre acide dont le sel barytique est plus soluble et qui cristallise mal; ce second acide est sans doute l'acide orthosulfobenzoïque. Les sels potassiques de ces acides donnent, par la fusion avec la potasse, de l'acide paraoxybenzoïque, en même temps que de l'acide salicylique; ce dernier résulte sans doute de l'acide crésylsulfureux non oxydé.

Le parasulfobenzoate acide de sodium est facilement soluble et cristallise en prismes brillants groupés en étoiles. Le sel barytique neutre est plus soluble que le sel acide et cristallise en aiguilles mamelonnées. Le sel calcique neutre est une poudre amorphe un peu plus soluble à froid qu'à chaud.

L'acide libre est très-soluble et cristallise de ses solutions concentrées en belles aiguilles incolores, non déliquescentes et fusibles à 200°.

Remarques sur différentes combinaisons de la série aromatique, par MM. A. ENGELHARDT et P. LATSCHINOW (1).

Préparation du diphenyle. On prépare d'abord de la benzine bromée avec 780 gr de benzine, 25 gr d'iode et 1256 gr de brome; la réaction se passe tranquillement et ce n'est que vers la fin qu'on chauffe pendant quelque temps au bain-marie; on lave ensuite avec de la soude caustique, on dessèche sur du chlorure de calcium et on distille. Ce qui passe au-dessous de 159° est lavé avec de la potasse caustique, desséché et soumis pendant quelque temps à l'action de l'acide carbonique pour enlever les dernières traces d'eau et d'acide bromhydrique. Ensuite on verse ce mélange de C^6H^5Br et C^6H^6 dans une cornue, on ajoute 170 gr de sodium en menus morceaux, et on chauffe doucement si la réaction ne s'établit pas d'elle-même; lorsqu'elle est engagée, on refroidit avec soin; enfin, on soumet à la distillation. Dans la cornue, il reste du bromure de sodium et un corps noir insoluble dans l'eau, soluble en partie dans la benzine. Ce corps est insoluble dans l'alcool, fusible à chaud, et se volatilise lorsqu'on chauffe davantage. C'est sans doute une benzine polyphénylée. La partie volatile se scinde, lorsqu'on rectifie, en benzine, en diphenyle et en un liquide qui se concrète en se refroidissant. Ce liquide n'est pas volatil et se décompose par la chaleur. Les 780 gr. de benzine ont fourni 126 gr. de diphenyle purifié.

Acide diphenylsulfureux $C^{12}H^{10}(SO^3H)$. On fait chauffer 50 grammes de diphenyle avec 70 grammes de H^2SO^4 au bain de sable, jusqu'à ce

(1) *Zeitschrift für Chemie*, t. VII, p. 259 (1871), n° 9.

qu'il y ait un dégagement d'eau et de diphényle; on étend d'eau, on sépare l'excès de diphényle et on sature incomplètement par le carbonate de potasse. Pendant le refroidissement, il cristallise d'abord du diphénylsulfite de potasse, puis des mélanges de celui-ci et de diphényldisulfite, et à la fin du disulfite pur.

Le sel de potasse $C^{12}H^8SO^3K + HO^2$ est peu soluble dans l'eau à froid, plus soluble à chaud. Par le refroidissement la solution se prend en une bouillie, formée d'aiguilles très-fines agglomérées en boules. Par le repos, ces dernières se transforment en petites sphères amorphes.

Sel de baryum $(C^{12}H^8SO^3)^2Ba$. Lamelles solubles dans l'eau bouillante.

Sel de calcium $(C^{12}H^8SO^3)^2Ca$. Il cristallise dans l'eau bouillante en lamelles déliées et brillantes.

Ces sels se scindent, lorsqu'on les chauffe, en ceux de l'acide disulfureux et en diphényle.

L'acide diphényldisulfureux $C^{12}H^8(SO^2H)^2$ se produit lorsque, dans la préparation précédente, on emploie un excès d'acide sulfurique. Le sel de potassium avec $2 \frac{1}{2} H^2O$ constitue de grandes lames cristallines. Sa solution est précipitée par le chlorure de baryum. Le chlorure de calcium la précipite à chaud seulement.

Lorsqu'on chauffe du disulfite de potassium sec et du cyanure de potassium, il se produit un corps blanc, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool bouillant et y cristallisant en aiguilles déliées. Sa formule est sans doute $C^{12}H^8(CAz)^2$. Si on fait bouillir ce composé avec une solution alcoolique de potasse, il se dégage de l'ammoniaque et il se produit un sel soluble $(C^{12}H^8. [CO^2K]^2)^2$.

Lorsqu'on fond le diphényldisulfite de potassium avec trois fois son poids de potasse caustique, qu'on fait dissoudre dans l'eau et qu'on précipite par l'acide chlorhydrique, il se forme un dépôt volumineux formé de petites lames infusibles, insolubles dans l'alcool, solubles dans la potasse et l'ammoniaque. Ce corps est probablement $C^6H^4(SO^3K).C^6H^4(HO)$. Si on le soumet à la distillation, il donne le phénol $C^{12}H^8(HO)^2$, qui est soluble dans l'alcool bouillant et y cristallise. Traité par le toluène chloré, il fournit l'éther $C^{12}H^8(C^7H^5O)^2$ insoluble dans la potasse, soluble dans le xylène bouillant et cristallisant par le refroidissement.

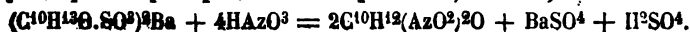
Acide α -thymolsulfureux bromé. En ajoutant successivement 16 grammes de brome à une solution froide de 26 grammes de α -thymolsulfite de potassium, on voit celui-ci se dissoudre. La liqueur trouble dépose, lorsqu'on la chauffe au bain-marie, un peu d'huile jaune (thymol

bromé); on la sature avec du carbonate de potasse et on concentre; il se forme alors de longues aiguilles du sel $C^{10}H^{12}Br(SO^3K)O + 11/2 H^2O$, qui est très-soluble dans l'eau à chaud, moins à froid. Sa dissolution aqueuse l'abandonne sous forme de grandes aiguilles.

Le sel de baryum $(C^{10}H^{12}BrSO^3)^2BaO^2$ obtenu par double décomposition, ou directement, est peu soluble dans l'eau froide, assez soluble dans l'eau bouillante et cristallise en aiguilles soyeuses déliées.

Dinitrothymol préparé par l'acide α -thymolsulfurique. Lorsqu'on ajoute un peu d'acide azotique à une solution aqueuse de $\alpha C^{10}H^{12}(SO^3K)O$ et qu'on chauffe au bain-marie, il se dépose une huile rouge qu'on lave à l'eau: l'huile forme avec l'ammoniaque un sel cristallisable dans l'eau additionnée d'un peu d'ammoniaque, en aiguilles orangées, très-solubles dans l'eau bouillante chargée d'un peu d'ammoniaque, donnant, avec une solution de chlorure de baryum concentrée, un précipité jaune qui cristallise dans l'eau bouillante en petites aiguilles rouges brillantes: $C^{10}H^{11}(AzO)^2BaO + 11/2 H^2O$.

L' α -thymolsulfite de baryum en solution, chauffé au bain-marie avec de l'acide nitrique, laisse déposer du sulfate de baryum et du dinitrothymol qu'on sépare par l'ammoniaque. On a, en effet,



Oxydation du thymol. Suivant M. Lallemand, il se formerait une quinone $C^{12}H^{10}O^2$ lorsqu'on oxyde le thymol. Pour vérifier cette assertion, les auteurs ont traité une solution d'acide α -thymolsulfurique par un mélange de bichromate de potasse et d'acide sulfurique; il se forme du thymoïle qui a été transformé en thymoïlol; en même temps se produit de l'acétone, ce que l'on comprend, car il a été démontré précédemment que le thymol est de l'orthocrésylol. La quinone obtenue appartiendrait donc à la série crésylique.

Sur l'acide chrysanisique. L'acide nitranisique traité par un mélange d'acides azotique et sulfurique donne, outre les di- et trinitranisol, quatre acides: l'acide chrysanisique, l'acide dinitrophthalique, l'acide picrique et un acide α .

Les deux premiers restent insolubles lorsqu'on reprend par l'eau le produit de la réaction évaporé au bain de sable; les deux derniers se dissolvent.

L'acide chrysanisique $C^7H^4Az^3O^6$ est très-peu soluble dans l'eau froide et cristallise dans l'eau bouillante en fines aiguilles. Il est précipité de la solution bouillante du sel ammoniacal par l'acide azotique en lamelles brillantes jaune d'or. Le sel ammoniacal cristallise en prismes minces ou en aiguilles brillantes brun clair. Le sel de baryum

est peu soluble dans l'eau froide, et cristallise de l'eau bouillante en aiguilles déliées orangé clair.

L'acide dinitrophthalique (ou un isomère de celui-ci) $C^6H^4(AzO^2)^2O^4$ est aussi peu soluble dans l'eau que l'acide chrysanisique. Il cristallise dans l'eau bouillante en petites tables rhombiques incolores. Le sel ammoniacal est assez soluble dans l'eau et cristallise en aiguilles jaunes déliées, groupées en étoiles. Le sel de baryum $C^6H^2(AzO^2)^2BaO^4$ est presque insoluble dans l'eau bouillante et peut être obtenu par précipitation.

L'acide α est plus soluble dans l'eau que les acides chrysanisique et dinitrophthalique. Son sel ammoniacal est aussi soluble que le picrate d'ammoniaque et cristallise en petites feuilles. Le sel de baryum est peu soluble et cristallise en petits filaments jaunes, microscopiques.

**Sur la constitution de l'acide chrysanisique,
par M. H. SALKOWSKI (1).**

L'auteur a montré récemment que l'acide azoteux transforme l'acide chrysanisique en un acide de la composition de l'acide dinitroxybenzoïque. Les sels suivants montrent que cet acide est bibasique.

Sel monopotassique	$C^6H^2(AzO^2)^2OHCOOK.$
Sel dipotassique	$C^6H^2(AzO^2)^2OKCOOK + 2H^2O.$
Sel monobarytique	$[C^6H^2(AzO^2)^2OHCOO]^2Ba + 5H^2O.$
Sel dibarytique	$[C^6H^2(AzO^2)^2OCOO.Ba]^2 + 7H^2O.$

On n'a pas obtenu le sel monoargentique.

L'éther $C^6H^2(AzO^2)^2OHCOO(C^2H^5)$ s'obtient par l'action de HCl sur la solution alcoolique. Quand il est pur, il ne jaunit pas à la lumière et fond à 87°. Il donne un sel potassique très-stable



et, par double décomposition, le sel argentique correspondant. Ces sels cristallisent de l'eau bouillante; les acides en séparent l'éther acide.

L'éther neutre $C^6H^2(AzO^2)^2.OCOO(C^2H^5)^2$ s'obtient en traitant le sel d'argent par l'iodure d'éthyle. Il forme des lamelles incolores, étroites et brillantes, fusibles à 59°. Il donne à froid avec la potasse alcoolique

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. iv, p. 652 (1871), n° 12.

une coloration rouge fuchsine qui se décompose à la longue en fournissant du dinitroxybenzoate de potasse.

L'ammoniaque transforme cet éther neutre en acide chrysanisique ; inversement ce dernier donne par l'action des alcalis de l'acide dioxybenzoïque, avec dégagement d'ammoniaque. Cette action, qui met hors de doute la présence du groupe AzH^2 dans l'acide chrysanisique (ou dinitramidobenzoïque), range ce dernier à côté de la picramide (1). Son caractère basique est masqué par la présence de deux groupes AzO^2 et d'un groupe carboxyle.

L'acide dinitrobenzoïque dérivé de l'acide chrysanisique est à l'acide oxybenzoïque dans les mêmes relations que l'acide picrique avec le phénol.

Reste à expliquer comment le groupe AzH^2 se produit dans la formation de l'acide chrysanisique et comment une substance amidée peut exister en présence d'une grande quantité d'acide azoteux, comme cela a lieu dans la préparation de l'acide chrysanisique. Ce second point s'explique par la présence d'une grande quantité d'acide nitranisique qui reste inaltérée. En réalité, l'acide chrysanisique est instable dans les circonstances qui lui donnent naissance. L'acide nitrique fumant et chaud le transforme après une demi-heure en acide picrique.

Action de la potasse en fusion sur l'acide sulfobenzoïque,
par M. Ira REMSEN (2).

Comme M. Barth, l'auteur a constaté qu'en effet l'acide oxybenzoïque *pur* donne de l'acide protocatéchique. Mais en même temps il a obtenu une plus grande quantité d'un autre acide, moins soluble et s'en séparant facilement par cristallisation. Il est en cristaux quadratiques volumineux, fusibles à 140° et ne donnant *pas de coloration* avec le chlorure ferrique. Quant à la constitution de l'acide protocatéchique, la question n'a pas changé et il faut admettre, ou bien qu'il se produit une transformation moléculaire, ou bien que les positions 1 et 3 admises dans l'acide oxybenzoïque et dans la pyrocatechine ne sont pas les vraies, et c'est l'opinion de l'auteur.

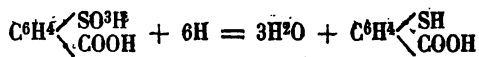
(1) La formation de la *picramide* par le picrate d'éthyle a lieu facilement par l'action de AzH^3 en solution alcoolique. Le précipité, qui est cristallin, fond à $186-187^\circ$; il cristallise dans l'acide acétique en tables brillantes jaunes.

(Note de l'auteur.)

(2) *Zeitschrift für Chemie*, t. VII, p. 294 (1871), n° 10.

**Sur un nouveau mode de formation de l'acide thiohydrobenzoïque,
par M. E. ADON (1).**

L'auteur, en préparant l'acide isophtalique d'après le procédé de M. V. Meyer (2), a obtenu de l'acide *thiohydrobenzoïque* à côté de l'acide isophtalique. Cet acide s'est formé par la réduction de l'acide sulfo-benzoïque sous l'influence de l'hydrogène dégagé par le formate de sodium :



Pour l'isoler, on décolore l'acide brut, préparé d'après le procédé de M. Meyer ; on le débarrasse d'un peu d'acide benzoïque par une ébullition prolongée avec de l'eau, on le transforme en sel de baryum et l'on dissout celui-ci dans beaucoup d'eau. Cette dissolution dépose, par l'évaporation, d'abord des flocons de thiohydrobenzoate de baryum et ensuite des aiguilles d'isophtalate.

L'acide thiohydrobenzoïque libre cristallise dans l'alcool en aiguilles microscopiques. Il est identique avec l'acide obtenu par M. Hübner dans l'action de l'hydrogène naissant sur le chlorure $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{CO}_2\text{CCl} \\ \diagdown \\ \text{COCCl} \end{array}$.

Il fond à 241° (non corr.) ; ses sels sont peu solubles dans l'eau : celui de sesquioxycé de fer constitue un précipité cristallin vert jaunâtre, le sel d'argent est amorphe, blanc et insoluble dans l'eau.

L'éther éthylique forme un sirop incristallisable, insoluble dans l'eau, mais soluble dans l'alcool.

L'acide thiohydrobenzoïque ne paraît pas former de combinaison mercurique comme le font les mercaptans.

Sur le bromobenzonitrile, par M. C. ENGLER (3).

Le bromobenzonitrile, que l'auteur n'a pas pu obtenir par l'action du brome sur le benzonitrile, peut se préparer en partant de l'acide bromobenzoïque qu'on transforme en éther, puis en amide, enfin en nitrile.

Ether bromobenzoïque $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br.CO.OCC}_2\text{H}_5$. Il s'obtient par l'action de l'acide chlorhydrique sur une solution alcoolique bouillante d'acide

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 622 (1871), n° 11.

(2) *Bulletin de la Société chimique* [2], t. XIV, p. 321.

(3) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 707 (1871), n° 13.

bromobenzoïque, précipitant par l'eau, lavant, séchant et rectifiant. Liquide très-réfringent, bouillant à 259°.

L'amide $C^6H^4Br.CO.AzH^2$ se prépare en chauffant à 130-140°, pendant 24 heures, un volume de l'éther précédent, 1 vol. d'ammoniaque alcoolique et 2 vol. d'ammoniaque aqueuse; après évaporation de l'alcool à basse température, l'amide reste à l'état d'une masse cristalline. Elle cristallise dans l'alcool faible en lamelles nacrées peu solubles dans l'eau froide. Elle fond à 150° et se sublime sans décomposition.

Le bromobenzonitrile $C^6H^4Br.CAz$ s'obtient en distillant l'amide avec de l'anhydride phosphorique et répétant plusieurs fois ce traitement. C'est une masse cristalline blanche, fusible à 38° et restant facilement liquide jusqu'à 20°. Elle bout à 225°. Elle est soluble dans l'alcool et dans l'éther.

L'auteur a cherché à méthyler ce bromobenzonitrile par l'action de l'iodeure de méthyle et du sodium; mais cette tentative a échoué, ainsi que les expériences tendant à y remplacer le chlore par du cyanogène.

Action du sulfhydrate de potassium sur le chlorure de benzoyle,
par M. A. WEDDIGE (1).

Le produit principal de cette réaction n'est pas, comme on pouvait le croire, de l'acide thiobenzoïque, mais un corps neutre, cristallisable dans l'alcool en aiguilles d'un rouge pâle, ayant la composition et le caractère du sulfure de benzoyle, que MM. Liebig et Wöhler ont obtenu par l'action du sulfure de plomb sur le chlorure de benzoyle.

Transformation de l'acide oxybenzoïque en acide protocatéchique,
et constitution de ce dernier, par M. L. BARTH (2).

L'auteur a établi par ses précédentes recherches que l'acide protocatéchique pouvait être obtenu à l'aide, soit de l'acide paraoxybenzoïque, soit de l'acide oxybenzoïque. M. Remsen ayant montré que son acide oxybenzoïque renfermait toujours un peu d'acide *para*, ce que reconnaît l'auteur, M. Fittig a attribué à ce mélange la production d'acide protocatéchique par l'acide oxybenzoïque. L'auteur a répété ses expériences avec l'acide oxybenzoïque pur en décomposant par la

(1) *Journal für praktische Chemie*, nouv. sér., t. IV, p. 59 (1871), n° 12.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLIX, p. 240. Août 1871. — *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 633 (1871), n° 12.

potasse son dérivé sulfoconjugué, et il a de nouveau obtenu de l'acide protocatéchique.

Avec l'acide paraoxybenzoïque, le rendement en acide protocatéchique est moindre qu'avec les acides sulfanisique, bromanisique et iodoparaoxybenzoïque, et il se forme en même temps un acide moins soluble, colorant les sels ferriques en rouge et sur lequel l'auteur se propose de revenir.

Si donc l'acide paraoxybenzoïque offre les positions 1 et 4 et l'acide oxybenzoïque 1 et 3, l'acide protocatéchique doit occuper les positions 1, 3, 4. M. Huebner, et tout récemment M. Friedburg, ont avancé que l'acide orthobromobenzoïque donne des dérivés isomériques par l'action de la potasse. L'auteur ne trouve pas cette assertion justifiée, car il ne se forme que de l'acide oxybenzoïque, avec des traces seulement d'acide salicylique. Quant à l'exemple de l'acide phénolméta-sulfureux qui se transforme par l'ébullition de sa solution en acide *para*, il ne s'applique pas à l'action de la potasse fondue, qui donne toujours avec les composés *méta* de la pyrocatechine et jamais de résorcine, qui appartient à la série *para*. M. Fittig n'admet pas les positions 1, 3, 4 dans l'acide protocatéchique, attendu que cet acide fournit toujours de la pyrocatechine par la distillation sèche. L'auteur a également constaté ce fait et il a observé en outre que l'hydroquinone ne donne jamais de pyrocatechine.

Si donc il n'y a pas une transposition d'atomes, il faut admettre, ou bien que l'acide oxybenzoïque présente les positions 1 et 2, ou bien que les deux hydroxyles de la pyrocatechine occupent des positions voisines. L'hydroquinone serait alors 1, 3; rien du reste ne prouve qu'elle soit 1, 2.

*
Sur les acides diméthyle- et diéthyle-protocatéchique,
par M. Rod. KELLE (1).

Ces recherches avaient été entreprises par Malin et interrompues par sa mort; elles ont été reprises par l'auteur.

Acide diméthyle-protocatéchique. On chauffe à 140° un gramme d'acide protocatéchique avec 4 gr. d'iodure de méthyle, 1 gr. de potasse pure et de l'alcool méthylique. On filtre pour séparer l'iodure de potassium, on chasse l'alcool au bain-marie et l'on fait bouillir le résidu oléagineux avec de la soude faible. On neutralise ensuite par de l'acide sulfurique et l'on agite la liqueur filtrée avec de l'éther; enfin on fait cristalliser l'extrait éthéré dans l'eau. On obtient ainsi des aiguilles

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLIX, p. 240. Août 1871.

blanches, brillantes, anhydres, ne présentant plus avec le chlorure ferrique la coloration caractéristique de l'acide protocatéchique. C'est un acide monobasique, ayant pour composition $C^6H^{10}O^4 = C^6H^3 \begin{pmatrix} COOH \\ OCH^3 \\ OCH^3 \end{pmatrix}$. Il

fond à 170-171°. Ses sels de baryum, de sodium et d'argent ont été analysés. Le premier est en aiguilles longues et déliées, peu solubles dans l'eau froide; il renferme $6H^2O$, qu'il perd à 150°. Le sel d'argent est anhydre et se précipite en flocons blancs se colorant rapidement. Le sel de sodium est en mamelons cristallins renfermant $2H^2O$, qu'ils perdent à 100°.

Distillé avec la chaux, cet acide fournit une huile à odeur de vanille, bouillant de 210 à 215° et renfermant $C^6H^4(OCH^3)^2$. Ce composé colore le chlorure ferrique en vert, réduit le nitrate d'argent; il ne forme pas de combinaison cristallisée avec l'ammoniaque. Il est donc isomérique et non identique avec le créosol et le vératrol.

L'acide diméthyle-protocatéchique donne un dérivé bromé cristallisé en fines aiguilles.

Acide diéthyle-protocatéchique $C^6H^3 \begin{pmatrix} COOH \\ (OC^2H^5)^2 \end{pmatrix}$. Il se prépare comme le précédent et forme également des aiguilles brillantes anhydres, fusibles à 149° et ne colorant pas le chlorure ferrique. Sa formule a été contrôlée par l'analyse des sels de baryum, de potassium et d'argent. Le premier renferme $3H^2O$ et cristallise en aiguilles; le second renferme H^2O , et le dernier est anhydre et très-altérable.

Le produit de la distillation avec la chaux ressemble à celui que fournit l'acide diméthylé; son point d'ébullition est plus élevé et son point de fusion n'a pas pu être déterminé. Ces produits, d'après leur mode de formation, doivent constituer la *pyrocatéchine diéthylée* et *diméthylée*.

Synthèse de l'acide pipéronylique et nouveau mode de formation de l'aldéhyde protocatéchique,

par MM. B. FITTIG et Ira REMSEN (1).

Les recherches sur la constitution de l'acide pipérique et de ses dérivés tendent à assigner au pipéronal et à l'acide pipéronylique les formules



(1) *Zeitschrift für Chemie*, t. VII, p. 289 (1871), n° 10. Voir : *Bulletin de la Société chimique*, t. XII, p. 189, et t. XIII, p. 455. — Le mémoire complet des auteurs, comprenant la précédente note, se trouve dans les *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLIV, p. 129. Août 1871.

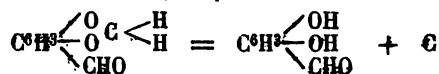
qui font du pipéronal l'aldéhyde méthylène-protocatéchique et de l'acide pipéronylique l'acide correspondant. Les auteurs ont tenu à vérifier synthétiquement cette manière de voir. A cet effet, ils ont chauffé dans un tube scellé, d'abord au bain-marie, puis à 140°, une molécule d'acide protocatéchique, 3 molécules de potasse et 1 1/2 molécule d'iode de méthylène. Le produit fut repris par de l'alcool bouillant, et la solution alcoolique fut étendue d'eau et additionnée d'acide chlorhydrique, après qu'on l'eut fait bouillir avec de la potasse pour décomposer l'éther méthylénique qui avait pu se former. Il se précipita un corps brun amorphe, et la liqueur filtrée, privée d'alcool par la distillation, fournit des cristaux bruns, qui furent purifiés par plusieurs cristallisations et par traitement au noir animal, enfin par sublimation.

L'acide ainsi obtenu présente toutes les propriétés de l'acide pipéronylique; il fond à 227°; cristallisé dans l'eau après sublimation, il se présente en agrégations cristallines toutes particulières, ayant l'apparence d'écheveaux embrouillés.

Cette synthèse rend évidente la présence du groupe $\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \text{C} \diagdown \\ \text{O} \end{smallmatrix}$ dans l'acide pipéronylique.

Cette constitution rend compte de la production d'acide protocatéchique par l'action de l'eau sur l'acide pipéronylique; à 170°, il donne du charbon et de l'acide protocatéchique; à 200°, du charbon, de l'acide carbonique et de la pyrocatechine. Cette dernière décomposition est secondaire.

Le pipéronal devait se comporter d'une manière analogue. Lorsqu'on le chauffe avec de l'acide chlorhydrique étendu de 10 à 12 vol. d'eau, il se décompose à 200°. Il se sépare du carbone pur et la liqueur filtrée, qui est parfaitement limpide et incolore, donne par l'évaporation de l'aldéhyde protocatéchique. Ce sont les seuls produits de la réaction, qui est par conséquent très-nette et qui a lieu suivant l'équation :

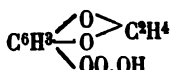


Sur l'acide éthylène-protocatéchique,
par MM. R. FITTIG et Th. MACALPINE (1).

Les auteurs, pour obtenir l'homologue de l'acide méthylène-protocatéchique ou pipéronylique, ont fait agir 10^{gr} de bromure d'éthylène

(1) Zeitschrift für Chemie, t. VII, p. 291 (1871), n° 10.

sur 3^{es},5 d'acide protocatéchique, en présence de 4^{es},5 de potasse solide. Avant de chauffer le tube, il faut le plonger à plusieurs reprises dans le bain-marie et l'agiter jusqu'à ce que la potasse soit dissoute à l'état d'une masse brune épaisse. Après cinq à six heures de chauffe au bain-marie, le tube renfermait des cristaux de bromure de potassium et un liquide coloré se prenant en masse par le refroidissement. Le produit fut repris par de l'alcool bouillant, porté à l'ébullition avec la potasse; puis, après distillation de l'alcool, par de l'eau additionnée d'acide chlorhydrique; la solution aqueuse fut alors agitée avec de l'éther qui, après avoir été évaporé, laissa l'acide éthylène-protocatéchique à l'état d'une masse brune qu'on purifia par le charbon, par cristallisation dans l'eau et par sublimation. L'analyse de ce produit conduisit à la formule



Cet acide cristallise dans l'eau en cristaux incolores et confus; dans l'alcool en mamelons formés de petits prismes brillants. Il ressemble à l'acide pipéronylique; comme lui, il est presque insoluble dans l'eau froide, très-soluble dans l'alcool. Il fond à 133° et se sublime sans décomposition en prismes brillants.

Son sel de calcium est en cristaux peu solubles; le sel de baryum forme des cristaux volumineux paraissant appartenir au système rhombique. Sa solution donne avec le chlorure ferrique un précipité jaune.

Sur les acides sulfosalicyliques isomériques,

par M. Ira HEMSEN (1).

L'action de l'acide sulfurique sur l'acide salicylique donne deux acides isomériques. L'acide sulfurique dissout à chaud l'acide salicylique; la masse saturée par le carbonate de chaux fournit le sel de potassium lorsqu'on précipite la solution filtrée par le carbonate de potasse. Par la concentration du sel potassique, décoloré par le charbon, on obtient d'abord de longs prismes jaunâtres du sel $\text{C}^7\text{H}^4\text{O}^6\text{SK}^2 + 2\text{H}^2\text{O}$. Ce sel, qui est sans doute celui décrit par Mendius, perd son eau à 190°; au-dessus de 200° il se décompose. Ses eaux mères fournissent d'autres cristaux, mélangés avec les précédents, et qui paraissent appartenir au système quadratique. Ce second sel est très-soluble et renferme $\text{C}^7\text{H}^4\text{O}^6\text{SK}^2 + 1\frac{1}{2}\text{H}^2\text{O}$; il perd son eau à 180° et commence à se dé-

(1) *Zeitschrift für Chemie*, t. VII, p. 296 (1871), n° 10.

composer à 190°. Ces deux sels sont évidemment isomériques, car leur nature ne change pas après plusieurs cristallisations. L'un d'eux fournira sans doute, par la fusion avec la potasse, l'acide oxysalicylique connu.

Sur l'acide disulfobenzolique et sur un nouvel acide dioxylbenzolique,
par MM. L. BARTH et C. SENHOFER (1).

En chauffant à 250° en tubes scellés de l'acide benzoïque avec de l'acide sulfurique et de l'anhydride phosphorique, les auteurs ont pu y introduire deux groupes SO^3H . Le produit brut, traité par l'eau, fournit après quelque temps des prismes volumineux et incolores, extrêmement déliquescents. Le nouvel acide sulfoconjugué fut purifié par la décomposition de son sel barytique par l'acide sulfurique. Sa solution fournit par l'évaporation dans le vide une masse cristalline très-hygroscopique, renfermant encore de l'eau à 130°, et ayant pour com-

position $\text{C}^6\text{H}^3 \begin{matrix} \text{COOH} \\ \text{SO}^3\text{H} + \text{H}^2\text{O} \\ \text{SO}^3\text{H} \end{matrix}$.

Le sel barytique acide $\text{C}^6\text{H}^3.\text{COOH}.\text{(SO}^3\text{)}^2\text{Ba} + 2\text{H}^2\text{O}$ cristallise en aiguilles microscopiques. Le sel neutre est en petits prismes bien formés, renfermant $(\text{C}^6\text{H}^3\text{S}^2\text{O}^8)^2\text{Ba}^3 + 7\text{H}^2\text{O}$ et qui perdent leur eau à 160°.

Sel de cuivre $(\text{C}^6\text{H}^3\text{S}^2\text{O}^8)^2\text{Cu}^3 + 8 \frac{1}{2} \text{H}^2\text{O}$. Aiguilles microscopiques, d'un vert clair.

Sel d'argent $\text{C}^6\text{H}^3\text{S}^2\text{O}^8\text{Ag}^3 + 2\text{H}^2\text{O}$. Précipité cristallin blanc, noircissant rapidement et se déshydratant à 130°.

Le sel de cadmium forme une masse cristalline déliquescente. Le sel de sodium cristallise en prismes volumineux très-solubles.

Le sel de potassium $\text{C}^6\text{H}^3\text{S}^2\text{O}^8\text{K}^3 + 1 \frac{1}{2} \text{H}^2\text{O}$ est en fines aiguilles se déshydratant à 130°.

Ce sel potassique, fondu avec un excès de potasse, fournit un acide qu'on isole en agitant avec de l'éther le produit fondu neutralisé par l'acide sulfurique. Les auteurs nomment ce nouvel acide *acide dioxylbenzoïque*. Il cristallise en longs prismes, très-solubles dans l'eau bouillante, solubles dans l'alcool et dans l'éther. Il se distingue de son isomère, l'acide protocatéchique, par sa forme, puis en ce qu'il ne colore pas le chlorure ferrique en vert et qu'il ne précipite pas l'acétate de plomb. Il fond au delà de 220° en se décomposant en partie. Séché à

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLIX, p. 217. Août 1871. — *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 631 (1871), n° 12.

Pair, il a pour composition $C^6H^3 \begin{pmatrix} COOH \\ OH \\ OH \end{pmatrix} + 1 \frac{1}{2} H^2O$; il perd son eau à

105°. L'acide sulfurique le dissout avec une coloration rouge; par l'addition d'eau à cette solution, il se précipite une poudre cristalline verte.

Sel d'argent $C^7H^5O^4Ag$. Précipité cristallin blanc, se colorant à la lumière, un peu soluble dans l'eau. Il renferme H^2O , qu'il perd à 105°.

Sel de cuivre. Petites aiguilles d'un bleu verdâtre, solubles dans l'eau, renfermant $6 \frac{1}{2} H^2O$ qui se dégagent à 105°.

Sel de cadmium. Aiguilles microscopiques renfermant $4 \frac{1}{2} H^2O$.

Sel de baryum. Agrégations mamelonnées formées de pyramides quadrangulaires contenant $4 H^2O$ qui ne se dégagent qu'en partie à 110°.

Le sel de sodium $C^7H^5NaO^4 + H^2O$ est en faisceaux d'aiguilles.

Le sel ammoniacal est très-soluble et cristallise en aiguilles incolores.

L'éther $C^7H^5O^4.C^2H^5$ forme de longs prismes brillants, fusibles au-dessous de 100°.

Acide bromo-dioxybenzoïque. L'acide dioxybenzoïque se liquéfie lorsqu'on le met en contact avec du brome; il se dégage de l'acide bromhydrique, et après expulsion de l'excès de brome, le produit se prend en une masse cristalline jaunâtre, soluble dans l'eau et cristallisable en belles tables volumineuses. C'est un produit tribromé $C^7H^3Br^3O^4$; il fond à 183°. Il est généralement mélangé d'un produit moins bromé. L'acide dioxybenzoïque, soumis à la distillation, donne non une des bihydroxybenzines connues, mais un corps jaune, dont la formule n'a pas encore été établie avec certitude, mais qui paraît identique avec le composé obtenu par l'action de l'acide sulfurique.

Ce composé, primitivement vert foncé, devient vert pâle lorsqu'on le reprécipite par l'eau de sa solution alcoolique; séché, il est jaune, ne fond pas à 320°, et se dissout dans les acides et dans les alcalis avec une coloration rouge.

Toutes ces expériences, entreprises dans le but de faire connaître la constitution du nouvel acide dioxybenzoïque, sont donc restées sans résultat.

Les auteurs ont enfin tenté de préparer un acide tricarboné, en fondant l'acide dioxybenzoïque avec du formiate de potasse et de la potasse; mais le résultat n'a pas vérifié cette espérance, car il ne se forme que de l'acide isophtalique $C^8H^6O^4$. Ainsi l'un des groupes HSO^3 est remplacé par CHO^2 et l'autre par de l'hydrogène.

**Note préalable sur l'acide dioxybenzoïque,
par M. Max. ASCHER (1).**

La théorie prévoit six acides dioxybenzoïques. On en connaît trois : l'acide protocatéchique, l'acide oxysalicylique et l'acide hypogallique; encore ce dernier ne serait-il pas un acide dioxybenzoïque, d'après les recherches de M. Liechti.

La constitution de ces acides est encore très-controversée. D'après M. V. Meyer et d'après M. Barth, les groupes latéraux de l'acide protocatéchique occupent les positions 1, 3, 4; d'un autre côté, M. Fittig leur assigne les positions 1, 2, 4 à cause de la transformation de cet acide en pyrocatechine, ce qui ne permet pas d'admettre le voisinage des deux groupes OH.

L'auteur a préparé un nouvel acide dont la constitution répond à cette dernière interprétation; donc l'acide protocatéchique a la formule que lui a assignée M. V. Meyer. Pour cela, il est parti de l'acide sulfo-conjugué du nitrotoluène 1, 4, obtenu par l'action de l'acide sulfurique fumant sur le nitrotoluène solide, et dans lequel le groupe HSO_3 occupe la place 2; car, transformé en acide crésylsulfureux, celui-ci fournit de l'acide salicylique par la fusion avec la potasse.

Pour passer de cet acide nitrocrésyle-sulfureux à l'acide dioxybenzoïque, on l'a d'abord transformé en amide, puis en combinaison diazoïque. Cette dernière est soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool. Traitée par l'eau bouillante, elle se transforme en acide crésolsulfureux $\text{C}_6\text{H}_3\text{OH}.\text{CH}_3.\text{SO}_3\text{H}$ dont le sel potassique donne l'acide dioxybenzoïque par la fusion avec la potasse.

Le nouvel acide dioxybenzoïque est enlevé par l'éther au produit brut acidulé. On le purifie en le transformant en sel de plomb, et décomposant celui-ci par l'acide sulfhydrique. Il cristallise avec $3\text{H}_2\text{O}$ en aiguilles groupées en étoiles. Il est soluble dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther, colore le chlorure ferrique en rouge-brun, et fond à 148° dans son eau de cristallisation. Il perd peu à peu son eau à 120° et fond alors à 194° ; il se sublime en petites aiguilles blanches.

Le sel barytique $(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_4)_2\text{Ba}$ cristallise dans l'eau en aiguilles anhydres.

Cet acide (1,2,4) est donc tout à fait différent de l'acide protocatéchique. Il est également différent de celui décrit plus haut par M. Barth.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 649 (1871), n° 12.

Sur le thymométhol trinitré, par M. ATCHERLEY (1).

Le thymo-méthol, préparé en faisant agir le sodium sur une solution de thymol dans l'iodure de méthyle, est dissous à une douce chaleur dans l'acide sulfurique concentré et additionné peu à peu d'acide nitrique fumant. On traite par l'eau le produit coloré; il se rassemble à la surface une résine qu'on peut facilement enlever après le refroidissement, pendant qu'une masse fondue reste au fond du vase; c'est le trinitro-thymométhol. Il se présente en lames jaunes irisées, fondant à 92° et détonant lorsqu'on les chauffe sur une lame de platine, presque insolubles dans l'eau bouillante, aisément solubles dans l'alcool et dans l'éther. Il se dissout sans altération dans l'acide sulfurique d'où l'eau le précipite. Son analyse conduit à la formule $C^{11}H^{13}O(AzO^2)^3$.

Sur l'aldéhyde du groupe naphthalique, par M. J. BATTERSHALL (2).

L'auteur a distillé un mélange de naphtoate et de formiate de calcium. La réaction n'est pas très-nette. Le mélange ne devient pâteux qu'à une température élevée et il distille un liquide brun se concrétant en partie dans le récipient. Le produit brut est agité avec une solution très-concentrée de sulfite acide de sodium. On obtient ainsi une combinaison solide qui est recueillie sur un filtre, exprimée et épuisée par de l'éther. Le sel cristallin incolore qui reste après ce traitement fournit l'aldéhyde naphtoïque pure $C^{10}H^7.CHO$ par la distillation avec de la soude étendue; l'aldéhyde passe avec la vapeur d'eau sous la forme d'une huile incolore. Cette aldéhyde possède une odeur particulière peu prononcée. Elle se colore peu à peu en brun. Elle est plus dense que l'eau et bout à 280°, mais non sans s'altérer; par contre, on peut la distiller avec la vapeur d'eau.

L'auteur n'a pas encore réussi à transformer l'aldéhyde naphtoïque en alcool correspondant par fixation d'hydrogène. L'action de l'amalgame de sodium donne une masse brune, incristallisable, difficile à purifier.

L'acide isonaphtoïque, provenant du β -naphthyle-sulfite de potassium, fournit une aldéhyde très-semblable à la précédente par ses propriétés physiques.

(1) *Chemical News*, t. XXIV, p. 96.

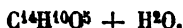
(2) *Zeitschrift für Chemie*, t. VII, p. 292 (1871), n° 10.

Oxydation de l'acide α -naphthylcarboxylique,
par MM. E. CARSTANJEN et A. SCHERTEL (1).

Les auteurs mélangèrent 3 p. de permanganate cristallisé avec 1 p. d'acide α -naphthylcarboxylique et de l'eau. Après 10 minutes, la réaction s'établit d'elle-même et il fut nécessaire de refroidir. Lorsqu'elle fut terminée, ils filtrèrent et neutralisèrent la liqueur alcaline par HCl. Il se sépara une très-petite quantité d'un acide peu soluble, fusible à 156°. Quant à la solution, elle fut évaporée à sec et le résidu fut épuisé par l'éther. La solution éthérée laissa, par l'évaporation, un sirop acide dont la solution aqueuse donna avec l'acétate de plomb un précipité volumineux. C'est le sel de plomb d'un acide cristallisable en fines aiguilles, dont le sel barytique est presque insoluble. Les auteurs reviendront sur cet acide.

Sur l'acide frangulique, par M. A. FAUST (2).

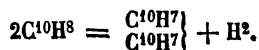
L'auteur a montré précédemment (3) que la franguline, matière colorante jaune de l'écorce de bourdaine, est un glucoside se dédoublant en sucre et acide frangulique; il a assigné à ce dernier la formule



Cet acide frangulique est un dérivé de l'anthracène, car il fournit cet hydrocarbure par la distillation avec de la poudre de zinc. L'auteur cherche à trouver si cet acide renferme $C^{14}H^7(OH)^3O^2$ ou peut-être $C^{14}H^5(OH)^3O^2$.

Sur l'isodinaphthyle, par M. WATSON SMITH (4).

Dans le but d'obtenir l'anthracène, on a fait passer des vapeurs de naphthaline dans un tube de fer chauffé au rouge vif. Il s'est séparé de l'hydrogène, mais il s'est formé, au lieu d'anthracène, un isomère du dinaphthyle d'après l'équation suivante (on a mesuré l'hydrogène et analysé le corps) :



Le nouveau corps diffère du dinaphthyle de Lossen en ce qu'il fond à 204° au lieu de 154°, qu'il bout bien au-dessus de 360°, et qu'il est

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. IV, p. 49 (1871), n° 12.

(2) *Zeitschrift für Chemie*, t. VII, p. 340 (1871), n° 11.

(3) *Bulletin de la Société chimique*, t. XII, p. 485.

(4) *Chemical News*, t. XXIV, p. 183.

plus soluble dans l'alcool chaud que dans l'éther. Il cristallise dans l'alcool en magnifiques lamelles rhomboïdales, solubles dans le pétrole léger, dans la benzine chaude, etc. L'auteur donne une formule graphique pour expliquer l'isomérisie qu'il signale.

Nouvelles combinaisons du groupe camphorique,
par M. J. KACHLER (1).

Azotate de camphre. Nous avons déjà exposé les recherches de l'auteur sur ce composé (2).

Acide camphoronique. Les eaux mères sirupeuses de la préparation de l'acide camphorique se transforment après plusieurs mois en une bouillie cristalline. Celle-ci exprimée dans un linge, redissoute dans l'eau et décolorée par du charbon, est amenée de nouveau à cristallisation; on exprime encore ces cristaux, on les redissout, et ainsi de suite jusqu'à ce qu'on obtienne des aiguilles microscopiques blanches et éclatantes. Par l'évaporation lente de ces cristaux, on obtient des prismes courts. Ce corps est très-soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, à peine soluble dans la benzine et dans le sulfure de carbone. Sa saveur est d'abord rance, puis très-acide. Il décompose les carbonates.

On l'isole facilement des eaux mères d'où il se dépose, en neutralisant celles-ci par l'ammoniaque et en ajoutant à la solution du chlorure de baryum qui y produit un dépôt cristallin blanc entraînant la majeure partie de l'acide. Pour séparer celui-ci du sel barytique formé, on le lave, on le décompose par l'acide sulfurique étendu et on agite la solution avec de l'éther. Par ce procédé, on peut s'assurer que le nouvel acide existe toujours dans les eaux mères de l'oxydation du camphre par l'acide azotique.

L'acide camphoronique ne réduit pas le nitrate d'argent. Chauffé avec une solution d'acétate de cuivre, il produit un précipité volumineux vert clair. Il commence à fondre à 110°, mais quand il est anhydre il fond à 115°. Chauffé plus fort, il émet des vapeurs et distille sans résidu considérable, sous la forme d'une huile incolore qui ne tarde pas à se solidifier.

L'acide fondu ou distillé a pour composition $C^9H^{12}O^5$; l'acide séché à 100° renferme $C^9H^{12}O^5 + H^2O$.

Sels bibasiques. Le sel ammoniacal $C^9H^{10}(AzH^4)^2O^5 + H^2O$ cristallise d'une solution concentrée neutralisée par l'ammoniaque. Il perd de

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLIX, p. 281. Septembre 1871.

(2) *Bulletin de la Société chimique*, t. XVI, p. 279.

l'ammoniaque et de l'eau à 100°. Le *sel barytique* (1), obtenu en neutralisant l'acide par le carbonate de baryte et évaporant dans le vide, forme une masse cristalline $C^9H^{10}Ba^2O^5$. Le *sel de zinc* $C^9H^{10}Zn^2O^5 + H^2O$, obtenu de même, cristallise de sa solution sirupeuse en courtes aiguilles devenant opaques par l'alcool.

Sels tribasiques. Le *sel calcique* $C^9H^9Ca^3O^5$, obtenu en saturant à chaud l'acide par la craie, cristallise par le refroidissement en aiguilles, qui retiennent $2H^2O$ à 100° et ne sont anhydres qu'à 320°.

Sel de cuivre. Obtenu comme on l'a vu plus haut, par l'acétate de cuivre. Il faut le filtrer bouillant, car il se redissout par le refroidissement. Il renferme $C^9H^9Cu^3O^5 + 2H^2O$. Le liquide filtré donne par la concentration un dépôt cristallin vert bleuâtre, qui ne renferme que H^2O .

Sel tribarytique $C^9H^9Ba^3O^5 + H^2O$. C'est le sel dont il a déjà été question. Il est presque insoluble dans l'eau bouillante, il se dissout un peu en présence du sel ammoniac qui se forme dans sa préparation. C'est une poudre cristalline blanche, assez dense.

Sel d'argent. Précipité floconneux blanc, un peu soluble, se décomposant par les lavages à l'eau.

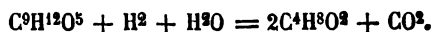
Les *sels alcalins* sont très-solubles.

Le *sel plombique* est un précipité gélatineux, un peu soluble et décomposable par les lavages.

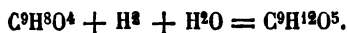
Le *camphoronate d'éthyle* $C^9H^{11}(C^2H^5)O^5$ obtenu par l'action de HCl sur la solution alcoolique de l'acide, se sépare par l'addition d'eau sous la forme d'une huile dense et incolore dont une partie reste dissoute et peut être enlevée par agitation avec de l'éther. Il distille à 302°.

Le camphoronate de chaux, distillé avec de la chaux, donne une huile bouillant de 110 à 115°, dont la composition et la densité de vapeur 3,74 (au lieu de 3,86) s'accordent assez bien avec la formule $C^7H^{12}O$.

Ce nouvel acide renferme le même nombre d'atomes de carbone que la phorone dérivée de l'acide camphorique; c'est pourquoi l'auteur l'a nommé *acide camphoronique*. Fondu avec la potasse, il donne de l'acide butyrique, comme seul produit caractéristique.



L'équation suivante montre les rapports qui existent entre l'acide camphoronique et l'acide *uvitique* (ou *mésidique*) dérivé indirectement du camphre :



(1) Ba = 68,5, Zn = 32,5, Ca = 20, etc. C = 12, O = 16, etc.

Acide oxycamphoronique $C^9H^{12}O^6$. Lorsqu'on chauffe l'acide camphoronique à 130° avec du brome (Br^2), il se transforme en un sirop jaune, et il se produit HBr . Le produit se dissout en grande partie dans l'eau chaude, laissant un faible résidu oléagineux d'une odeur pénétrante, se résinifiant par le refroidissement. La solution aqueuse, évaporée au bain-marie, fournit des cristaux brillants, assez volumineux et bien définis. On les purifie par recristallisation et par décoloration à l'aide du noir animal. Ce composé est exempt de brome: c'est de l'acide *oxycamphoronique*. Ses cristaux ont été mesurés par M. Ditscheiner; ils appartiennent au système clinorhombique. Rapport des axes :

$$a : b : c = 1,49418 : 1 : 0,98071 : ac = 86^\circ 50'.$$

L'acide oxycamphoronique possède une saveur acide agréable; il est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther; ce dernier l'enlève à sa solution aqueuse. Il renferme une molécule d'eau de cristallisation, qu'il perd à 100° en devenant opaque. Il commence à fondre à 210° et peut distiller sans décomposition. C'est un acide fort, qui est bibasique et triatomique. Sa solution ammoniacale est précipitée par le chlorure de baryum, à l'état de sel barytique. Le plomb seul paraît donner un sel tribasique.

Sel potassique. Le sel acide $C^9H^{11}KO' - H^2O$ forme de petits cristaux brillants; le sel neutre $C^9H^{10}K^2O'$ est gommeux et hygroscopique.

Sel calcique $C^9H^{10}Ca^2O^6$. Masse vitreuse donnant une poudre crayeuse peu hygroscopique. Le **sel barytique** $C^9H^{10}Ba^2O' - H^2O$ est en lamelles nacrées. Le **sel de plomb**, obtenu en précipitant l'acide libre par le sous-acétate de plomb, renferme à 120° $C^9H^9Pb^3O' + H^2O$.

Sel d'argent $C^9H^{10}Ag^2O^6$. Flocons blancs assez solubles dans l'eau.

L'acide oxycamphoronique ne se produit qu'avec l'acide camphoronique hydraté, et non avec l'acide séché à 130° . Il se comporte comme l'acide camphoronique sous l'influence de la potasse en fusion. Les deux acides sont inattaquables par l'acide nitrique, ainsi que par le permanganate de potasse. L'amalgame de sodium est également sans action.

L'acide camphoronique est un produit d'oxydation de l'acide camphorique.

L'acide camphorésinique de M. Schwanert et l'acide cristallisé de M. Blumenau paraissent n'être que des mélanges d'acide camphorique et d'acide camphoronique; ce dernier peut en être séparé par le chlorure de baryum.

L'auteur termine en rapprochant les nouveaux acides des dérivés du camphre renfermant C^9 , le campholène C^9H^{16} , la phorone $C^9H^{14}O$, etc

De l'aconitine cristallisée, par M. DUQUESNEL (1).

Pour la préparer, on épuise par l'alcool très-concentré la racine d'aconit napel en l'additionnant de $\frac{1}{100}$ d'acide tartrique.

On distille à l'abri de l'air et à une température ne dépassant pas 60° les liqueurs alcooliques, et on reprend l'extrait par l'eau pour précipiter les matières grasses et résineuses. La solution aqueuse est agitée avec de l'éther qui enlève des matières colorantes, et une addition de bicarbonate alcalin met l'alcaloïde en liberté. Un nouveau traitement de cette solution par l'éther enlève l'alcaloïde des liqueurs éthérées auxquelles on a ajouté de l'essence minérale.

L'aconitine se présente alors en tables incolores rhombiques ou hexagonales. Sa formule est $C^{54}H^{40}AzO^3$. Elle constitue probablement un glucoside. Elle ne se décompose pas au-dessous de 100°, mais chauffée à 100° au contact de l'air et au sein de sa propre liqueur extractive elle disparaît en partie et quelquefois totalement en peu de temps. Elle est à peu près insoluble dans l'eau, même à 100°. Lorsqu'on ajoute une goutte d'acide à l'eau qui la tient en suspension, elle se dissout presque immédiatement. A partir de 130°, elle se décompose et se volatilise en partie. Précipitée d'une solution saline par un alcali, elle est amorphe, blanche et très-légère ; elle contient alors de l'eau, qu'elle perd à 100°. Elle est soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine, et surtout le chloroforme ; insoluble dans la glycérine et dans les huiles de pétrole.

Elle dévie à gauche le plan de polarisation.

Sa réaction est faiblement alcaline, elle se dissout dans l'eau à la faveur d'un excès d'acide carbonique. Elle forme avec la plupart des acides des sels qui cristallisent facilement ; l'azotate est remarquable par le volume de ses cristaux. L'acide phosphorique, le tannin, l'iodure de potassium ioduré et l'iodure double de mercure et de potassium sont des réactifs sensibles de l'aconitine. Mais pour la caractériser avec certitude, il faut recourir à l'expérimentation physiologique.

La plus petite quantité de cet alcaloïde ou d'un de ses sels détermine sur la langue, au bout de quelques minutes, un fourmillement caractéristique et un picotement analogue à celui que produit la racine de pyrèthre.

C'est un des poisons les plus violents du règne végétal. Pour la rechercher dans un cas d'empoisonnement, il faut employer la dialyse d'abord, puis le procédé de M. Stas.

(1) *Comptes rendus*, t. LXIII, p. 207.

Sur une nouvelle base dérivée de la strychnine,
par MM. Ad. STRECKER et P. ROEMER (1).

Les recherches antérieures de l'auteur ont montré que la strychnine, quoique renfermant Az², se comporte souvent comme une monamine. Il était à supposer qu'il en serait de même relativement à l'action de l'acide monochloracétique.

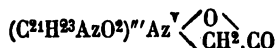
On chauffe à 180°, pendant 5 heures, 3 gr. de strychnine et 1 gr. d'acide monochloracétique. Le produit dissous dans l'eau donne par l'ammoniaque de la strychnine inaltérée, et la liqueur filtrée fournit par l'évaporation des aiguilles blanches d'une base nouvelle.

Ces cristaux, peu solubles dans l'eau froide et insolubles dans l'éther, se dissolvent bien dans l'eau bouillante et dans l'alcool. Leur composition, confirmée par l'analyse du chloroplatinate, est C³³H⁴⁴Az²O⁴ (composition de la brucine moins H²).

L'azotate et l'oxalate sont très-peu solubles. Le chromate est un précipité cristallin jaune. La solution de la base donne avec le nitrate d'argent de longues aiguilles incolores qui sont une combinaison argentique. Elle est précipitée par le tannin. Elle donne avec l'eau bromée un précipité floconneux abondant.

Elle donne, avec le chromate de potasse et l'acide sulfurique, la coloration de la strychnine. Introduite sous la peau, elle produit des accidents tétaniques, ce que ne font ni l'iodure d'éthyle-strychnine, ni l'oxyde d'éthylène-strychnine.

Sa constitution peut être représentée par la formule



et on peut la nommer *glycolyle-strychnine*.

Sur le cyanhydrate de strychnine, par M. WEITH (2).

Suivant l'auteur, le cyanhydrate de strychnine n'existe pas. Ce fait semblait déjà être indiqué par des expériences physiologiques.

Recherches sur les alcaloïdes de l'opium, par M. HESSE (3).

Le procédé Robertson-Gregory passe pour être le plus avantageux pour l'extraction des bases de l'opium. L'auteur ayant été en posses-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 821 (1871), n° 15.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 527 (1871), n° 9.

(3) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 693 (1871), n° 13.

sion d'une grande quantité d'eaux mères brunes d'où s'étaient déposés les chlorhydrates de morphine, de codéine et de pseudomorphine, chercha à utiliser ce procédé pour l'extraction des autres alcaloïdes de l'opium. Ces eaux mères furent étendues de leur volume d'eau, précipitées par un excès d'ammoniaque, puis, après filtration, agitées avec de l'éther.

La solution étherée fut traitée comme l'auteur l'a indiqué précédemment (1). Les alcalis contenus dans cette solution se partagent en deux catégories : les uns insolubles, les autres solubles dans un excès d'alcali. La solution alcaline, traitée comme on l'a déjà indiqué, fournit d'abord une petite quantité de lanthopine. Pour retirer la laudanine de la liqueur filtrée, il suffit de précipiter par l'ammoniaque, de redissoudre le précipité dans un peu d'alcool étendu et bouillant, et de traiter les cristaux, qui se déposent par le refroidissement, par de l'acide iodhydrique qui forme avec la laudanine un composé peu soluble.

La laudanine renferme $C^{20}H^{25}AzO^4$ et non $C^{20}H^{25}AzO^3$, comme on l'avait primitivement indiqué. Elle fond à 166° .

La codamine, qui accompagne la laudanine, fond à 126° ; elle paraît avoir pour composition $C^{20}H^{23}AzO^4$.

La portion insoluble dans les alcalis, qui doit renfermer la thébaine et la papavérine, fut dissoute dans l'acide acétique et la solution, additionnée d'alcool, fut exactement neutralisée : on obtint ainsi un précipité cristallin renfermant la papavérine et la narcotine, qui furent séparées par l'acide oxalique.

La narcotine $C^{23}H^{23}AzO^7$ fond à 176° ; son chloroplatinate renferme $(C^{23}H^{23}AzO^7, HCl)^2, PtCl^4 + 2H^2O$.

La papavérine $C^{21}H^{21}AzO^4$ pure se dissout sans coloration dans l'acide sulfurique, s'il n'y a pas élévation de température; dans le cas contraire, il se produit une faible coloration bleue; c'est ce qui a lieu notamment lorsqu'on cherche à en dissoudre une quantité un peu considérable. La solution sulfurique, additionnée d'eau, laisse déposer un précipité résineux de sulfate de papavérine; ceci est caractéristique pour la papavérine, car la pseudomorphine, qui se précipite aussi par l'addition d'eau à sa solution sulfurique, se précipite à l'état d'une poudre cristalline.

D'après M. L. Mayer, la papavérine fournit, par l'action du chlorure de zinc, le dérivé $C^{40}H^{42}Az^2O^7$; d'après l'auteur, le chlorure de

(1) *Bulletin de la Société chimique*, t. xiv . 73.

zinc n'agit que sur les impuretés qui accompagnent la papavérine, et on obtient ainsi le chlorhydrate de cet alcaloïde à l'état de pureté.

L'acide nitrique faible transforme facilement la papavérine en *nitropapavérine* $C^{21}H^{20}(AzO^2)O^4 + H^2O$ qui s'obtient en aiguilles incolores et déliées, fusibles à 163° , se colorant en jaune à l'air, lorsqu'elles sont humides. L'oxalate $C^{21}H^{20}(AzO^2)O^4.C^2H^2O^4 + 2H^2O$ cristallise très-bien. La composition de la nitropapavérine hydratée est celle de la nitro-cryptopine (car la cryptopine diffère de la papavérine par H^2O en plus), mais les sels de la nitro-cryptopine et la nitro-cryptopine elle-même possèdent d'autres propriétés.

La solution acétique neutre, d'où se sont séparées la narcotine et la papavérine, renferme encore la thébaine, qu'on peut en séparer à l'état de bitartrate par l'addition d'acide tartrique en poudre. Mais elle renferme aussi de la cryptopine qu'on peut séparer par addition d'acide chlorhydrique concentré, à l'état de chlorhydrate. En combinant ces procédés, l'auteur a encore pu séparer trois autres bases nouvelles : la *protopine* $C^{20}H^{19}AzO^5$, la *laudanosine* $C^{21}H^{27}AzO^4$ et l'*hydrocotarnine* $C^{12}H^{15}AzO^3$. Les procédés employés pour cette séparation seront décrits dans un autre mémoire.

La *cryptopine* libre $C^{21}H^{23}AzO^5$ a toujours donné à l'analyse une quantité trop faible de carbone, ce que l'auteur attribue à la présence d'un homologue $C^{20}H^{21}AzO^5$, qu'il nomme *deutéropine*. La *cryptopine* fond à 217° , est soluble dans le chloroforme, peu soluble dans l'alcool, insoluble dans l'éther. Ses sels, d'abord gélatineux, sont cristallins. Le *chlorhydrate* $C^{21}H^{13}AzO^5HCl$ cristallise avec 4 ou avec $5H^2O$; l'auteur n'a pas obtenu de bichlorhydrate. L'acide chlorhydrique concentré le précipite de sa solution à l'état d'une masse gélatineuse à froid, ou en petits prismes à chaud.

Protopine $C^{20}H^{19}AzO^5$. Elle se rencontre dans la cryptopine brute et ressemble beaucoup à cet alcaloïde. Son chlorhydrate est en prismes et ressemble à celui de papavérine. Ses sels ne sont pas gélatineux. Il fond à 202° et est peu soluble dans l'alcool, insoluble dans l'éther.

Laudanosine $C^{21}H^{27}AzO^4$. Prismes fusibles à 89° , solubles dans la benzine bouillante, peu solubles à froid. L'alcool la dissout facilement ainsi que l'éther, qui l'abandonne en choux-fleurs. Réaction alcaline. Iodhydrate peu soluble.

Hydrocotarnine $C^{12}H^{15}AzO^3$. Prismes volumineux incolores, renfermant $\frac{1}{2}H^2O$ de cristallisation, fusibles à 50° . Elle se volatilise lentement à 100° , mais en se décomposant en partie. Chauffée brusquement,

elle répand une odeur d'acide phénique. Elle se dissout facilement dans l'alcool et dans l'éther. Elle se comporte avec l'acide sulfurique comme la narcotine. Son chlorhydrate $C^{12}H^{15}AzO^3.HCl + 1\frac{1}{2}H_2O$ est très-soluble dans l'eau et dans l'alcool, et cristallise difficilement.

Tous ces alcaloïdes donnent des réactions caractéristiques avec l'acide sulfurique concentré pur, ou auquel on a ajouté un peu de chlorure ferrique.

	Acide sulfurique pur		Acide sulfurique avec chlorure de fer	
	vers 20°	vers 150°	vers 10°	vers 150°
Codéine	incolore.	vert sale.	bleu.	vert sale.
Codamine	—	rouge sale ou violet.	vert bleuâtre foncé.	violet foncé.
Laudanine	rose très-pâle	violet.	rouge-brun.	d'abord vert, puis violet foncé.
Laudanosine	rose pâle.	—	—	—
Cryptopine	d'abord jaune puis violet, finalement violet foncé	vert sale.	violet foncé.	vert sale.
Protopine	d'abord jaune puis rouge, finalement rouge bleuâtre.	vert-brunsale	—	vert-brunsale

Le mémoire détaillé de l'auteur a paru tout récemment dans les *Annalen der Chemie und Pharmacie*, suppl., t. VIII, p. 261. Nous en extrairons prochainement les faits non consignés dans la présente note et dans la note publiée antérieurement.

ACTION DES HYDRACIDES SUR LES ALCALOÏDES DES QUINQUINAS,

par M. W. ZORN (1).

Lorsqu'on chauffe à 150° du sulfate de cinchonine avec HCl concentré, il ne se produit aucune pression. Le contenu des tubes fournit par l'évaporation des cristaux ressemblant au sulfate de cinchonine, mais insolubles dans les acides. Après plusieurs cristallisations, ils sont complètement exempts d'acide sulfurique. Ils sont anhydres et renferment trois atomes de chlore, dont deux sont directement précipités par le nitrate d'argent. Les eaux mères de ces cristaux en déposent d'autres, également exempts d'acide sulfurique. Ces deux cristallisations, traitées par du zinc et de l'acide chlorhydrique, fournissent une base cristallisable dans l'alcool.

(1) *Journal für praktische Chemie*, nouv. sér., t. IV, p. 48 (1871), n° 11.

Le sulfate de quinine, traité de même, fournit également des cristaux, plus solubles que les précédents, également exempts d'acide sulfurique. Leur solution acide n'est pas fluorescente, et elle ne donne avec l'eau de chlore et l'ammoniaque qu'une faible coloration verte; il se forme un précipité jaune. Elle donne avec le cyanure jaune un précipité jaune, soluble dans l'eau bouillante. La base précipitée par AzH_3 est soluble dans l'ammoniaque, dans l'éther et dans l'eau bouillante.

Le sulfate de cinchonine, traité de même par l'acide iodhydrique, donne des produits résineux, du soufre, une huile à odeur sulfurée et une base cristallisable dans l'alcool.

Sur la buxine, par M. G.-A. BARBAGLIA (1).

Pour préparer la buxine, on épuise les tiges et les feuilles du buis (*Buxus sempervirens*) par de l'acide sulfurique étendu; on précipite la solution acide par un excès de carbonate de soude ou de chaux, et l'on épuise le précipité par de l'alcool absolu. L'alcool étant distillé, on traite de nouveau le résidu par l'acide sulfurique, on reprécipite à 40 ou 50° par le carbonate de soude et on traite par un courant d'acide carbonique le précipité en suspension dans l'eau: le précipité se dissout, et si l'on fait bouillir la solution, il se précipite une résine, tandis que le carbonate de buxine reste dissous. L'ammoniaque précipite de cette solution la buxine tout à fait incolore.

Sur les substances albuminoïdes,
par MM. H. HLASIWETZ et J. HABERMANN (2).

Les substances albuminoïdes montrent une certaine analogie avec les hydrates de carbone, dans leurs propriétés physiques, dans leurs réactions chimiques, dans leurs produits de décomposition sous l'influence des acides, de la potasse, des oxydants, enfin dans leurs produits de fermentation. Il y a cependant une différence: les produits de décomposition des hydrates de carbone n'appartiennent qu'à la série grasse, tandis que ceux des matières albuminoïdes se rattachent et à la série grasse et à la série aromatique. On peut donc admettre que les matières albuminoïdes renferment un ou plusieurs hydrates

(1) *Gazetta chimica Italiana*, t. 1, p. 386. — *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 757 (1871), n° 13.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLIX, p. 304. Septembre 1871.

de carbone unis à des groupes aromatiques. Dans le but d'obtenir les acides gluconiques et analogues, en partant des matières albuminoïdes, et de démontrer par là l'existence des hydrates de carbone dans ces substances, les auteurs ont étudié l'action du brome sur ces dernières (1). Ils ont étendu leurs recherches à l'albumine, à la caséine, à la fibrine, à l'albumine végétale et à la légumine. Toutes ces matières donnent sensiblement les mêmes résultats; seulement les quantités des produits de décomposition varient pour les différentes substances albuminoïdes. Les auteurs expliquent ce fait en admettant des différences dans la constitution de ces corps.

Voici comment les auteurs ont opéré : 50 gr. de substance albuminoïde sèche, 500 gr. d'eau et 50 gr. de brome ont été enfermés dans une bouteille à champagne, bouchée au moyen d'un bouchon en caoutchouc, muni d'un petit tube effilé et fermé. Le bouchon était attaché avec un fil de fer. La bouteille a été chauffée au bain-marie; lorsque le brome avait disparu, on a ouvert la bouteille, on a ajouté une nouvelle quantité de brome et l'on a continué à chauffer. Cette opération a été répétée jusqu'à ce qu'il restât dans la liqueur un petit excès de brome. Au commencement, il se forme peu de gaz, mais plus tard la proportion augmente; le gaz est formé principalement d'acide carbonique.

Le produit de la réaction est composé d'un liquide aqueux et d'un résidu brun en proportion variable, mais jamais considérable. Il est inattaquable par un nouveau traitement au brome. Le tout étant soumis à la distillation, on obtient un liquide aqueux acide qui surnage un corps huileux; quelquefois il se volatilise une substance qui cristallise dans le tube à distiller. Le liquide huileux est du *bromoforme* CHBr_3 ; la substance cristalline, qui ne se forme qu'en très-petite quantité, ressemble aux acides benzoïques bromés (elle renferme plus de 60 % de brome).

Le résidu de la distillation est filtré, pour séparer la matière brune dont il a été question plus haut. Cette dernière est quelquefois pulvérulente, quelquefois visqueuse. Elle est partiellement soluble dans l'alcool; la portion insoluble se dissout dans la potasse et peut être précipitée par les acides. Elle renferme une substance humique, du bromanile $\text{C}^6\text{Br}^4\text{O}^2$, une petite quantité d'acide tribromamidobenzoïque $\text{C}^7\text{H}^3\text{Br}^3(\text{AzH}^3)\text{O}^2$ et un acide gras (caproïque).

Le liquide qu'on a séparé du résidu brun est épuisé à plusieurs

(1) Voyez *Bulletin de la Société chimique* [2], t. xiv, p. 244.

reprises par l'éther. Le résidu de la distillation de l'éther est brun, oléagineux, d'une odeur forte et excitant le larmolement; il dépose peu à peu des cristaux d'acide *oxalique*. L'eau mère renferme de l'*acide bromacétique* mêlé d'un peu d'acide bibromacétique.

La liqueur épuisée par l'éther est chauffée vers 70 à 80°, puis additionnée d'oxyde d'argent jusqu'à neutralité complète; toutefois il faut éviter un trop grand excès d'oxyde d'argent. Le précipité formé est du bromure d'argent mélangé avec un peu de *phosphate*.

Le liquide est filtré immédiatement et traité de suite par l'hydrogène sulfuré. On lave le précipité sur le filtre avec de l'eau bouillante, on traite l'eau de lavage par l'hydrogène sulfuré, on filtre, on évapore au bain-marie et on la réunit au liquide principal. L'acétate neutre de plomb produit dans la liqueur un précipité brun jaunâtre peu abondant d'oxalate et de phosphate de plomb. Le sous-acétate précipite abondamment le liquide filtré. Le précipité, moins coloré que le précédent, est insoluble dans l'eau bouillante, mais il se dissout un peu dans le sous-acétate; il importe donc d'éviter un trop grand excès de ce réactif. Le précipité plombique renferme les acides phosphorique, *aspartique* $C^4H^7AzO^4$, et peut-être de l'*acide malamique* isomérique avec l'acide aspartique. Les auteurs n'ont pu trouver d'acide glutamique.

Le liquide, séparé du précipité plombique, est débarrassé du plomb par l'hydrogène sulfuré et évaporé au bain-marie jusqu'à consistance sirupeuse. Il se dépose alors un corps blanc granuleux, qui est de la leucine $C^6H^{13}AzO^3$.

Le sirop, séparé de la leucine par compression, est malaxé dans un mortier avec de l'alcool absolu jusqu'à ce qu'il soit transformé en une matière solide et cassante. L'alcool dissout une matière cristallisable qui est de la *leucinide* $C^6H^{14}AzO$.

La partie insoluble dans l'alcool possède les propriétés des peptones; traitée de nouveau par le brome, elle fournit les substances décrites plus haut, à l'exception du résidu brun.

Quelquefois la quantité de leucine est très-petite, mais alors les peptones se trouvent en grande proportion.

En variant le mode opératoire, les auteurs sont arrivés aux mêmes résultats. Ils n'ont jamais trouvé de tyrosine, mais comme ce corps se transforme sous l'influence du chlore en chloranile et en acétone chlorée, il est probable qu'il a subi dans les expériences des auteurs un changement analogue.

Le tableau suivant indique les quantités des produits de décompo-

sition fournis par 100 parties de matières albuminoïdes. Les chiffres ne sont qu'approximatifs et demandent à être confirmés :

	Albumine de l'œuf.	Albumine végétale.	Caséine.	Légumine.
Bromoforme	29.9	39.1	37.0	44.9
Acide bromacétique	22.0	16.9	22.1	26.2
Acide oxalique	12.0	18.5	11.2	12.5
Acide aspartique et acide malamique (?)	23.8	23.1	9.3	14.5
Leucine	22.6	17.3	19.1	17.9
Bromanile	1.5	1.4	0.3	1.4

Les auteurs ne sont donc pas arrivés au résultat espéré, n'ayant pas obtenu de produits dérivant directement des hydrates de carbone. Mais comme, d'après des recherches non encore publiées, l'acide gluconique fournit sous l'influence du brome du bromoforme et les acides carbonique, bromacétique et oxalique, leurs résultats n'infirment pas la thèse établie au commencement.

Recherches sur l'encens (Oliban), par M. A. KURBATOW (1).

L'oliban est formé d'une résine, d'une gomme et d'une huile essentielle à laquelle M. Stenhouse a assigné la formule $C^{35}H^{28}O$. Cette dernière distille avec la vapeur d'eau, et le résidu, traité par l'alcool, lui abandonne la résine, tandis que la gomme y est insoluble. L'huile essentielle brute bout entre 160 et 170°, mais par la distillation elle se sépare en un hydrocarbure $C^{10}H^{16}$ bouillant au-dessous de 160° et en un principe oxygéné passant au-dessus de 175°. L'hydrocarbure $C^{10}H^{16}$, que l'auteur nomme *olibène*, bout à 156-158°; il a une odeur térébenthinée et agit sur la lumière polarisée. Densité à 12° = 0,863. L'acide nitrique le résinifie. La portion bouillant au-dessus de 175° renferme C = 83,55; H = 5,57.

Chlorhydrate d'olibène $C^{10}H^{16}HCl$. Cristaux camphrés, fusibles à 127°.

La résine de l'oliban est brune, cassante, facilement fusible et brûle en répandant une odeur aromatique. Elle renferme C = 76,96; H = 10,97. Distillée, elle fournit des acides volatils et une-huile bouillant à 360°, qui paraît être un polymère de $C^{10}H^{16}$.

Sur une résine fossile, par M. H. SPIRGATIS (2).

Cette résine molle, de la nature de l'ambre, a été pêchée sur les côtes de la Prusse orientale; elle se rapproche beaucoup de la variété de succin

(1) *Zeitschrift für Chemie*, t. VII, p. 201 (1871), n° 7.

(2) *Journal für praktische Chemie*, nouv. sér., t. IV, p. 171 (1871), n° 14.

que M. Bergemann a nommée Krantzite; elle était entourée d'une croûte brune et dure; la partie molle possède une certaine élasticité et durcit peu à peu à l'air; elle est inodore. Densité = 0,934. Les dissolvants sont presque sans action sur elle. Chauffée à 100°, elle brunit, devient cassante et augmente de poids. Elle ne fond qu'à 300° et se décompose à une température plus élevée (la krantzite est complètement fluide à 288°). Elle laisse à 0,33 % de cendres, elle est exempte de soufre, mais renferme de petites quantités d'azote. Elle ne donne pas d'acide succinique par la sublimation. Sa composition brute est représentée par les rapports $C^{40}H^{62}O$.

CHIMIE ANIMALE.

Préparation du chlorhydrate de créatinine par l'urine,
par M. Rich. MALY (1).

On évapore l'urine au tiers ou au quart, on précipite par l'acétate de plomb, puis l'on enlève l'excès de plomb par le carbonate de soude ou l'hydrogène sulfuré. On neutralise la liqueur filtrée par de l'acide acétique ou par de la soude, suivant que l'on a employé l'un ou l'autre procédé, et on la précipite par du sublimé corrosif. On recueille le précipité, on le lave, on le décompose par H^2S et, après avoir décoloré la liqueur filtrée, on l'évapore. Enfin on fait recristalliser dans l'alcool fort le produit restant et l'on obtient des croûtes cristallines blanches ou des prismes brillants constituant du chlorhydrate de créatinine pure.

Action physiologique de l'aconitine cristallisée,
par MM. GRÉHANT et DUQUESNEL (2).

On fait une solution d'aconitine au millième, et on injecte sous la peau du dos d'une grenouille, à l'aide d'une seringue de Pravaz, $\frac{1}{20}$ de milligramme d'aconitine. L'animal est agité au début, la tête se fléchit sur le thorax. Une demi-heure après, le nerf sciatique découvert a complètement perdu sa motricité, tandis que les muscles de la cuisse se contractent aussitôt qu'on les excite par les courants induits. L'ou-

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLIX, p. 279. Août 1871.

(2) *Comptes rendus*, t. LXIII, p. 209.

verture du thorax montre que le cœur continue à battre régulièrement. Les auteurs, ayant varié les expériences, en concluent que l'aconitine détruit la faculté motrice des nerfs en agissant sur leurs terminaisons périphériques, et que l'animal conserve la sensibilité tant que les nerfs moteurs permettent la production des mouvements réflexes. En conséquence, à petite dose, les propriétés physiologiques de l'aconitine sont analogues à celles de la curarine.

Si l'on injecte l'aconitine à une dose plus forte, 1 milligramme par exemple, le cœur est arrêté, et par suite l'absorption cesse ; alors l'animal conserve longtemps l'excitabilité de ses nerfs et l'empoisonnement ne peut plus avoir lieu que par imbibition.

Chez les mammifères les phénomènes toxiques se montrent très rapidement et sont beaucoup moins faciles à analyser. Néanmoins, si on injecte chez un lapin 1 milligr. d'aconitine et qu'on entretienne la respiration artificielle, au bout d'une demi-heure le nerf sciatique ne détermine plus de contractions dans les muscles, qui ont cependant conservé leur contractilité.

Sur la mélolonthine, nouveau principe azoté retiré de l'organisme animal, par M. Ph. SCHREINER (1).

L'auteur a rencontré ce principe accompagnant la leucine, la sarcosine, des traces douteuses de xanthine, des urates et de l'oxalate de chaux dans les hannetons (*melolontha vulg.*).

On fait bouillir l'extrait aqueux des hannetons broyés, pour en séparer l'albumine ; on précipite par le sous-acétate de plomb et on filtre. Le liquide filtré, débarrassé de l'excès de sel de plomb par l'hydrogène sulfuré, laisse déposer des urates par la cristallisation, et les eaux mères, après une nouvelle concentration, laissent apercevoir sous le microscope des aiguilles et des globules cristallins de leucine. Ces cristaux, et ceux fournis par les eaux mères, furent traités par l'alcool à 80, puis à 70 centièmes, qui enleva la leucine, tandis qu'il resta des flocons cristallins, formés d'aiguilles microscopiques (prismes rhomboïdaux tronqués) ; l'alcool à 70 cent. en dépose une nouvelle quantité. Ces cristaux ne présentent pas la réaction de la tyrosine et renferment du soufre.

Les cristaux, purifiés par cristallisation dans l'eau additionnée d'un peu d'ammoniaque, sont incolores, soyeux, inodores, craquent sous la

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 763 (1871), n° 14. — *In extenso* dans les *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLXI, p. 252 ; février 1872.

dent, et ne perdent pas de leur poids à 100°. Ils sont peu solubles dans l'eau froide, très-peu dans l'alcool, insolubles dans l'éther, un peu solubles dans l'eau bouillante, facilement solubles dans les alcalis et dans les acides. Sa solution dans l'eau ammoniacale l'abandonne par l'évaporation en tables rhomboïdales. On y reconnaît la présence du soufre comme dans la cystine. Les analyses ont conduit à la formule $C^5H^{12}Az^2SO^3$, qui diffère de la cystine par les éléments de l'acétamide C^2H^5AzO en moins.

15 kilogr. de hannetons n'ont donné que 1^{sr},56 de ce composé ; cette quantité a été trop faible pour en faire une étude plus complète.

CHIMIE VÉGÉTALE.

Sur les principes nutritifs des plantes qui se perdent dans le drainage, par M. VOELCKER (1).

MM. Lawes et Gilbert, dans le cours de leurs recherches agricoles, ont constamment observé une perte d'azote dans le sol. La quantité d'azote apportée dans le sol par les engrais, à l'état de sels ammoniacaux, de nitrates ou de matières organiques azotées, s'est toujours trouvée supérieure à celle de l'azote contenu dans les récoltes. Il était permis de supposer que le déficit d'azote provenait de l'écoulement des eaux. L'auteur a adopté à Rothamsted, dans le terrain soumis aux expériences, une disposition qui permettait de recueillir les eaux de drainage. Les analyses de 70 échantillons de ces eaux ont justifié la supposition de l'auteur. Elles font voir que, quelle que soit la forme sous laquelle l'azote a été apporté dans le sol, une partie de cet élément est enlevé à l'état de nitrates. Le nitrate de soude semble particulièrement apte à être ainsi enlevé au sol. Il est remarquable de voir que, tandis que l'on rencontre toute l'année des nitrates dans les eaux de drainage, celles-ci ne contiennent jamais que des traces d'ammoniaque.

Les analyses des eaux de drainage montrent en outre que la potasse et l'acide phosphorique, ces éléments si nécessaires au développement des plantes, sont presque entièrement retenus par le sol, tandis que la

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 490 (1871), n° 8.

chaux, la magnésie, l'acide sulfurique, beaucoup moins importants, s'écoulent avec facilité. M. Gilbert a observé que l'addition d'ammoniaque au sol ne facilite pas le départ de l'acide phosphorique, ce qui tend à montrer que l'ammoniaque ne joue pas le rôle de dissolvant de cet acide.

La facilité avec laquelle s'écoulent les nitrates indique qu'il ne faut pas fournir ceux-ci au sol avant l'époque où les plantes ont acquis une grande activité vitale.

L'auteur montre aussi qu'il ne faut pas attacher trop de valeur à l'analyse du sol, car il arrive fréquemment que deux terrains parfaitement semblables quant à leur teneur en potasse, soude ou acide phosphorique, sont très-différents par leur activité.

Recherches sur l'existence et le rôle de l'acide nitreux dans le sol,
par M. CHABRIER (1).

Ces recherches ont été faites sur des terres à Saint-Chamas (Bouches-du-Rhône).

Les terres arables renferment de l'acide nitrique, qui paraît s'accumuler dans les couches superficielles, surtout par les temps secs. Mais par les temps secs la proportion d'acide nitreux va en diminuant à mesure qu'on se rapproche de la surface : ainsi on en a trouvé par kilogr. de terre 1^{me}, 17 et 0,73 à la surface, tandis qu'il y en avait 3,15 et 1,98 à la profondeur de 25 cent. Il semble résulter de là que, par la sécheresse, les nitrites en dissolution dans l'humidité terrestre sont attirés à la surface du sol par la capillarité, et qu'ils s'y convertissent, en moins partiellement, en nitrates. Ceux-ci sont entraînés ensuite par la pluie dans les profondeurs du terrain ou dans les cours d'eau.

Le degré de dilution des nitrites dans l'humidité du sol est toujours très-grand ; l'acide nitreux est habituellement avec l'eau dans le rapport de 1 à 25,000 environ, et dans les terres les mieux pourvues en acide nitreux ce rapport ne s'élève pas au-dessus de $\frac{1}{600}$.

La quantité d'acide nitrique est plus considérable. Elle oscille entre des limites assez fortes suivant le terrain, le degré d'humidité et la profondeur. Les nombres suivants se rapportent à 1 kil. de terre.

	Acide nitreux. mgr.	Acide nitrique. mgr.
Terre à blé prise à la surface par un temps sec,	1.17	75.04
Même terre prise à 25 cent. de profondeur,	3.15	55.52
Terre d'un potager prise par un temps sec (12 janvier),	4.52	46.29
Même terre prise pendant les arrosages (20 juin),	0.95	11.05

(1) *Comptes rendus*, t. LXXIII, p. 186 et 249.

	Acide nitreux. mgr.	Acide nitrique. mgr.
Terre d'une plaine en friches s'étendant sur la surface de la craie (A),	0.07	127.00
Terre d'un bois de pins prise dans les rochers par un temps sec,	0.57	11.75
Safre provenant d'un déblai, limite extrême des matières utilisables en culture,	0.00	49.00

(A). Ces terres défrichées sont cultivées en prairies ou en blés.

Dans les premières années elles produisent, sans le secours des engrais, des récoltes dont l'abondance se retrouve à peine ensuite sous l'influence de la fumure.

La teneur des terres en acide nitreux s'élève lorsque les eaux qui les arrosent sont riches en acide nitreux. Elle s'abaisse lorsque la pluie est leur seul apport. Elle est nulle lorsque, comme le safre, elles sont depuis longtemps soustraites à la pluie et aux irrigations. La teneur en acide nitrique reste subordonnée à des circonstances variables et complexes, aux influences de la culture particulièrement.

Il n'en est pas de même des limons déposés par les canaux d'irrigation. L'eau courante est un agent répartiteur, bien autrement actif que l'humidité du sol. Les limons déposés aux mêmes époques, et dans un même canal, ont la même dose d'acide nitreux, qui peut varier d'un canal à l'autre.

	Acide nitreux. mgr.	Acide nitrique. mgr.
1. Limon argileux d'un canal de Saint-Chamas pris le 5 février 1870 après un essorage de 8 mois,	0.78	279.27
1 bis. Limon sablonneux pris sur les berges du même canal le 10 février 1870 (non séché),	0.68	69.26
1 ter. Même matière prise au même endroit et à la même époque, séchée à 80°,	0.00	68.13
1 quater. Même matière séchée à l'air sec sur une grande surface et par un temps sec,	0.00	69.00
2. Limon extrait en 1869 du canal de Boisgelin, près de son embouchure, le 5 février 1870,	0.88	136.80
3. Limon extrait depuis plusieurs années du canal de Miramas, déviation du canal de Boisgelin,	10.108	130.87

Les résultats 1 ter et 1 quater semblent confirmer le fait que les nitrates, au contact de la terre, ne subsistent qu'à la faveur d'un grand excès d'eau.

Eaux des canaux d'irrigation.

	Acide nitreux.	Acide nitrique.
1. Canal des usines de la poudrerie de Saint-Chamas, eau puisée en mai 1869,	0.247	0.003
1 bis. Même eau puisée le 22 janvier 1870,	0.829	0.002
2. Autre canal de la poudrerie, 22 janvier 1870,	0.274	1.923
3. Eau de la Touloutre, 12 mars 1869,	0.238	0.003
4. Eau du canal de Boisgelin, puisée le 10 juillet 1869,	0.250	non dosé
4 bis. Eau du même canal, puisée le 4 mars 1870,	0.952	2.487
5. Surverse des canaux de Miramas, le 2 mars 1870,	0.965	4.023
6. Eau du canal de Boisgelin, puisée le 2 mai 1870.	0.161	0.771

On peut conclure de ces résultats que, pendant l'hiver et le commencement du printemps, les eaux des canaux contiennent leur dose maximum d'acide nitreux et leur dose minimum d'acide nitrique.

CHIMIE TECHNOLOGIQUE.

Fabrication de la baryte et du sulfure de baryum,
par M. G. LUNGE (1).

La méthode que décrit l'auteur a été observée par lui dans une fabrique du nord de la France; elle repose sur la décomposition du carbonate et du sulfate de baryte par le charbon. Les fours sont construits comme les fours à soude, et le chauffage a lieu comme dans les fours à puddler. Pour la baryte, les charges sont de 300 kilogr. de carbonate et de 200 kil. de charbon; l'opération dure 6 heures et exige le rouge-blanc et un brassage fréquent; l'attention de l'ouvrier est pour beaucoup dans la bonne réussite de l'opération et son salaire est réglé sur le titre de la baryte obtenue. On ne fait pas intervenir la vapeur d'eau.

On laisse refroidir la masse dans des cylindres en fer munis d'un couvercle, puis on la soumet au lessivage dans un système de réservoirs occupant plusieurs étages; ce lessivage n'est pas sans difficultés.

Le sulfure de baryum se prépare dans des fours semblables, mais le travail en est beaucoup plus facile. En 24 heures, on peut faire 12 à 14 charges de 300 kilogr. chacune de sulfate de baryte et 200 gram. environ de charbon, plutôt maigre que gras. Le sulfate naturel donne de meilleurs résultats que le sulfate artificiel, celui-ci étant trop léger et, par suite, emporté par le tirage de la cheminée.

**Procédé pour recouvrir les objets en métal d'une couche noire
brillante et durable,** par M. C. PUSCHER (2).

On recouvre le fond d'une marmite de fonte de 18 pouces de haut d'une couche de menue houille, au-dessus de laquelle on dispose une grille, sur laquelle on dépose les objets à recouvrir; on ferme la mar-

(1) *Dingler's Polyt. Journ.*, t. CCII, p. 76. Octobre 1871.

(2) *Dingler's Polyt. Journ.*, t. CCII, p. 92. Octobre 1871.

mite et on la chauffe sur un feu de coke. Après que le fond de la marmite a été exposé pendant un quart d'heure au rouge naissant, la carbonisation de la houille est achevée; on laisse refroidir pendant dix minutes, puis on retire les objets. Ils se trouvent tous recouverts d'un enduit noir adhérent et résistant, sans odeur et parfaitement sec.

Cet enduit préserve non-seulement les métaux de l'oxydation, mais il supporte une température assez élevée, ce qui permet d'en étendre l'usage aux pièces de fer des fourneaux, etc. La régularité de l'enduit ne laisse en outre rien à désirer, et l'on peut en recouvrir des toiles métalliques, des tamis, etc.

Si la marmite a été portée à une température trop élevée, les objets perdent leur brillant et deviennent d'un noir mat; en même temps l'enduit est moins résistant.

**Sur la richesse des dissolutions de tungstate neutre de soude,
par M. BENNO FRANZ (1).**

Pour préparer ce sel, dont les applications dans les arts deviennent de plus en plus nombreuses, on mélange 100 p. de soude calcinée pure, 150 p. de wolfram porphyrisé et 15 p. de nitrate de soude, et on fond le mélange en le brassant fréquemment, dans un four à réverbère dont la partie concave en fonte peut contenir un quintal et demi (75 kilog.). L'opération dure de 4 à 5 heures pour une charge et nécessite 75 kilog. de charbon.

En reprenant la masse fondue par l'eau bouillante on obtient une lessive qui, par la concentration, fournit des cristaux rhomboïdaux de tungstate de soude qu'on obtient plus pur après recristallisation.

Quant aux eaux mères, on les verse dans un excès d'acide chlorhydrique étendu de son volume d'eau et bouillant. On obtient ainsi de très-bel acide tungstique jaune, très-pur.

La partie de la masse fondue, insoluble dans l'eau, se prête très-bien à l'extraction de l'acide niobique dont elle contient jusqu'à 1 1/2 0/0.

Les cristaux de tungstate de soude renferment $\text{NaO.WO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ (on équivalents). Voici le tableau indiquant les teneurs en sel cristallisé et en sel anhydre, pour la température de 24°,5. Nous ne transcrivons les résultats que de 2 en 2 0/0.

(1) *Journal für praktische Chemie*, nouv. sér., t. IV, p. 238 (1871), n° 15.

Teneur en sel cristallisé.	Teneur en sel anhydre.	Densité de la solution.	Degré volumétrique de Gay-Lussac.	Teneur en sel cristallisé.	Teneur en sel anhydre.	Densité de la solution.	Degré volumétrique de Gay-Lussac.
P. ‰	P. ‰			P. ‰	P. ‰		
1	0.891	1.004	99.60	24	21.382	1.204	83.05
2	1.782	1.012	98.81	26	23.163	1.227	81.49
4	3.564	1.029	97.18	28	24.945	1.250	80.00
6	5.345	1.045	95.74	30	26.727	1.274	78.49
8	7.127	1.059	94.43	32	28.509	1.305	76.62
10	8.909	1.075	93.02	34	30.291	1.335	74.90
12	10.691	1.092	91.58	36	32.073	1.364	73.34
14	12.673	1.110	90.09	38	33.855	1.397	71.58
16	14.254	1.130	88.49	40	35.636	1.430	69.93
18	16.036	1.147	87.18	42	37.418	1.460	68.49
20	17.818	1.166	85.76	44	39.200	1.492	67.02
22	19.600	1.185	84.39				

Emploi du cyanure rouge en photographie,
par **M. W.-F. GENTLE** (1).

On sait, d'après Gmelin, que le cyanure rouge dissous dans l'eau se décompose sous l'influence de la lumière en fournissant du ferrocyanure. L'auteur a pensé qu'il y avait à la fois une réduction produisant le ferrocyanure et une oxydation. Il a cherché à utiliser le phénomène d'oxydation pour l'obtention d'épreuves positives. On recouvre un papier spécial d'une solution de cyanure rouge au 1/40, additionnée d'une solution de 1 p. de gélatine dans 5 p. d'eau. Le papier immergé dans ce liquide et séché dans l'obscurité est recouvert d'une forte épreuve négative, et exposé pendant 10 minutes à 1 heure, selon l'intensité, à la lumière. Le papier ne semble pas sensiblement modifié aux endroits insolés; immergé sans lavage préalable dans une solution étendue de perchlorure de fer, il fournit un très-beau positif bleu reproduisant les moindres détails de l'épreuve photographique. En employant parties égales de chlorure ferrique et d'acétate d'urane, la nuance au lieu d'être bleue est noir-brun verdâtre.

(1) *Dingler's Polyt. Journ.*, t. cxx, p. 387.

**Emploi du permanganate de potasse pour renforcer les
épreuves photographiques au charbon, par M. SWAN (1).**

M. Swan a observé qu'en versant une solution de permanganate de potasse sur les épreuves au charbon on augmentait très-notablement l'intensité des tons. En effet, la gélatine adhérente aux parties insolées précipite et réduit l'acide permanganique.

Sur le ciment de Scott, par M. Fred. SCHOTT (2).

M. Scott, ingénieur anglais, a fait connaître, il y a un certain nombre d'années, les propriétés hydrauliques de la chaux exposée aux vapeurs du soufre en combustion. Le produit jaunâtre ne se délite plus dans l'eau, mais il fait prise avec elle.

M. H. Mangon (3) a donné une analyse de ce ciment en faisant remarquer que la moitié du soufre qu'il renferme y est contenu à l'état de sulfure et que c'est à celui-ci qu'il doit ses propriétés. Voici les résultats analytiques de M. Mangon :

CaO	MgO	Al ² O ³ et Fe ² O ³	SiO ³	SO ³	Eau, CO ² et pertes.
73.6	0.6	4.9	10.4	4.8	5.7

Il a en outre constaté la production de ciment par la calcination d'un mélange de chaux et de sulfite de chaux.

L'auteur a fait une série d'expériences pour préciser les conditions dans lesquelles se forme ce ciment. Il a d'abord chauffé dans un tube de la chaux pure sur laquelle il faisait passer, par aspiration, les produits de la combustion du soufre ou, pour se mettre dans les conditions les plus simples, par un courant d'acide sulfureux pur et sec. La chaux étant portée au rouge sombre, absorbe le gaz sulfureux avec incandescence; cette incandescence se propage d'un bout à l'autre de la colonne de chaux et, tant qu'elle se produit, il n'échappe pas trace d'acide sulfureux. Le courant d'acide sulfureux fut continué encore quelque temps après que le phénomène d'incandescence eut cessé. La chaux n'avait pas changé d'aspect; au contact de l'eau, elle ne se dissolvait pas et ne s'éteignait pas, quoiqu'il y eût dégagement de chaleur; mais après quelque temps, elle se prenait en une masse qui, après huit jours, avait acquis la dureté d'un bon ciment. Par

(1) (*Photographic News.*) *Dingler's Polyt. Journ.*, t. cxi, p. 388.

(2) *Dingler's Polyt. Journal*, t. cii, p. 52. Octobre 1871.—*Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. i, p. 296.

(3) *Bulletin de la Société d'encouragement*, Octobre 1864.

l'action d'acide chlorhydrique bouillant, elle donne, après dilution par l'eau bouillante, une solution claire; il en est de même par l'ébullition avec du sel ammoniac, ébullition pendant laquelle il se dégage de l'ammoniaque et du sulfure ammonique. L'acide chlorhydrique étendu ne l'attaque que très-lentement, en produisant un dégagement d'hydrogène sulfuré et un léger dépôt de soufre.

L'analyse décèle dans le produit la présence de la chaux, du sulfate, du sulfure et d'un peu de sulfite de calcium dans les rapports :

Acide sulfurique (SO_3)	30.65
Chaux	53.70
Sulfure de calcium	13.56
Sulfate de chaux	2.09
	100.00

Cette composition n'est du reste pas constante. Dans une opération où la chaux avait été portée immédiatement au rouge-blanc, on obtint moins d'acide sulfurique et de sulfure. Les différences observées sont évidemment dues à l'influence de la température.

Il était à présumer que le sulfate et le sulfure de calcium ne provenaient que de la décomposition du sulfite. Pour vérifier cette supposition, on prépara du sulfite de calcium en faisant passer un courant de SO_2 à travers du carbonate de chaux en suspension dans l'eau. Le sulfite formé se déposa sous la forme d'une poudre cristalline qui fut séchée à 120° dans un courant de CO_2 ; à cet état, il renfermait encore 8,66 % d'eau. Une portion A de ce sulfite fut chauffée à une température très-élevée; une seconde portion B, à une température plus basse. La masse était agglomérée. Le produit A durcissait par l'eau, tandis que le produit B se comporta comme du plâtre brûlé. Voici quelle était leur composition :

	A	B
Acide sulfurique	26.40	49.78
Chaux	69.45	34.58
Sulfite de chaux	1.67	1.08
Sulfure de calcium	2.48	14.56

Le produit B répond à la décomposition théorique du sulfite en sulfate et sulfure; mais le produit A a la composition du ciment de Scott.

L'auteur démontre ensuite que l'opération débute par la production du sulfite. La chaux pure, à froid, n'absorbe pas trace de gaz acide sulfureux sec; mais si on la chauffe, l'absorption a lieu avec une grande énergie; la température à laquelle commence cette absorption est

située entre 100° et le rouge sombre (1). Le produit obtenu dans ces circonstances n'est pas hydraulique, ne se délite pas avec l'eau et dégage de l'acide sulfureux par l'action de l'acide chlorhydrique.

Si l'on conduit l'opération comme pour faire du ciment, mais en l'arrêtant lorsque l'incandescence commence à se produire dans la partie antérieure de la colonne de chaux, on trouve celle-ci formée de trois portions distinctes; la première dégage H_2S par l'action de HCl , la portion moyenne dégage SO_2 et la dernière s'éteint avec l'eau et est par conséquent formée uniquement de chaux.

Préparation du ciment par le gypse et la chaux. La proportion du sulfure de calcium dans le ciment de Scott, variant de 14 à 2 % sans que le durcissement du produit par l'eau en soit sensiblement modifié et même qu'il augmente plutôt lorsque la proportion de sulfure diminue, on peut en conclure que ce dernier n'est pas un principe essentiel. Au contraire, on obtient un bon ciment par le mélange de plâtre calciné et de chaux; en sorte que le procédé de Scott n'est qu'un moyen détourné et dispendieux.

L'hydraulicité du mélange n'est pas liée à une proportion invariable; ainsi on obtient des ciments hydrauliques par le mélange de 2 equiv. de plâtre avec 1, 2, 3, 4 et même 6 equiv. de chaux. Ces mélanges ne deviennent hydrauliques qu'après une calcination préalable et le degré d'hydraulicité dépend beaucoup de la température de la calcination.

La température la plus favorable est le rouge vif, et plus est forte la proportion de chaux, plus la température doit être élevée. Le produit s'agglutine et devient cristallin par le refroidissement. La température nécessaire est donc bien supérieure à celle que nécessite la décomposition du carbonate de chaux, aussi peut-on employer ce dernier.

C'est lorsqu'on emploie de 35 à 45 de chaux pour 100 de gypse que le ramollissement est le plus considérable, et il peut aller jusqu'à la fusion; à mesure que la chaux diminue ou augmente, cette propriété diminue de nouveau. La plus grande fusibilité correspond au mélange à équivalents égaux de chaux et de sulfate de chaux. Le produit durcit parfaitement par l'eau.

Conditions du durcissement. Le ciment ou gypse, après avoir été

(1) On sait que la chaux ne se combine pas non plus à froid avec l'acide carbonique sec. Si l'on chauffe la chaux au-dessus du rouge naissant, l'absorption se produit, mais est bientôt suivie de dissociation si l'on continue à élever la température.
(Note de l'auteur.)

moulu, ne s'échauffe pas avec l'eau, il ne commence à faire prise qu'après 12 heures environ; la masse qu'on obtient ainsi se raye encore à l'ongle, mais avec le temps elle acquiert la dureté des chaux moyennement hydrauliques; elle est alors compacte, à grain fin, susceptible de poli. La surface polie présente un ton vif entre le gris et le jaune. Le ciment devient le plus beau possible lorsqu'on le laisse durcir non sous l'eau, mais à l'air, en le maintenant humide. Le durcissement exige 15 jours à 3 semaines. Exposé sous l'eau pendant longtemps, il finit par se transformer de nouveau en une masse friable.

Pendant le durcissement, le ciment augmente de poids, par suite de la fixation d'eau. Une partie de cette eau ne se dégage qu'au rouge; l'autre, qui se fixe plus facilement, déjà vers 250°.

Un échantillon obtenu dans le rapport de $2\text{SO}^4\text{Ca}$ à 3CaO augmente après 12 heures de 15 % de son poids; après 2 jours de 17 %; après 4, 10 et 25 jours de 20,0, de 23,2 et de 24, 2 %.

Le ciment qui absorbe la plus grande quantité d'eau, 39,59 %, est aussi celui qui a le plus de tendance à durcir, c'est-à-dire celui obtenu avec 100 de gypse et 41,2 de chaux ($\text{SO}^4\text{Ca} + \text{CaO}$); avec une plus grande proportion de chaux la quantité d'eau absorbée présente des irrégularités; elle va d'abord en diminuant, puis elle augmente pour diminuer de nouveau. Une circonstance qui accompagne toujours le phénomène est une dilatation très-prononcée; nous ne pouvons reproduire les expériences de l'auteur à ce sujet. Cette dilatation est d'autant plus forte que le produit a été moulu plus fin, et le durcissement est d'autant plus complet que cette dilatation est plus faible. Ainsi du ciment en poudre grossière absorbe 24,13 % d'eau, devient très-dur, et la longueur de l'échantillon varie de 0^m,043 (longueur de l'échantillon ayant fait prise avec l'eau) à 0^m,044 ou 0^m,045; le même ciment ayant l'apparence de la farine absorba 35,95 à 41,16 % d'eau, resta très-mou et atteignit une longueur de 5,5 à 6,7 centimètres. La quantité d'eau avec laquelle on fait prendre le produit moulu a une influence notable sur le durcissement.

La densité du ciment bien durci dans les expériences ci-dessus était de 2,899 (densité absolue; 2,089 densité apparente); celle du ciment mal durci obtenu avec le produit moulu fin était 1,909 (ou 1,066 pour la densité apparente).

La densité 2,899 est beaucoup plus forte que la densité calculée, qui est 2,127; il y a donc une contraction considérable malgré la dilatation que produit l'absorption de l'eau.

Considérations pratiques. Il résulte des expériences dont nous n'avons donné qu'un aperçu : que le meilleur mélange pour ciment au gypse est

celui qui correspond à équivalents égaux de gypse et de chaux, porté au rouge-blanc, c'est-à-dire jusqu'à commencement de fusion. Le produit doit être moulu assez grossièrement (sable); on peut pourtant y mélanger du produit plus fin (farine). Les expériences en grand pourront seules indiquer le numéro du tamis à employer. Dans la prise avec l'eau, on doit éviter l'emploi d'un excès d'eau. Un trop long séjour dans l'eau est préjudiciable parce qu'il diminue le durcissement une fois obtenu. Il vaut mieux en général laisser achever le durcissement à l'air, en maintenant le ciment humide. Ce ciment, d'un beau poli, pourra avantageusement être employé comme stuc.

Note sur les propriétés hydrauliques du gypse calciné,
par M. Fred. SCHOTT (1).

Le plâtre ordinaire, calciné dans un creuset de Hesse aux plus hautes températures que peut donner un fourneau à vent alimenté au coke, se fritte sans fondre, devient gris jaunâtre, cristallin et difficile à pulvériser. Sa densité est égale à 3,195. La masse broyée et délayée avec de l'eau ne s'échauffe pas, mais fait prise au bout de 24 heures et durcit jusqu'à une certaine limite, passé laquelle elle se dilate de nouveau au contact de l'eau.

Le plâtre ainsi calciné a perdu 2,53 à 3,02 p. 100 d'acide sulfurique; il est devenu alcalin. Après son séjour au contact de l'eau suivi d'une dessiccation dans le vide sec, il peut perdre par une seconde calcination de 7,8 à 10 p. 100 d'eau selon la durée d'immersion.

L'auteur cherche à prouver que les propriétés hydrauliques ne dépendent pas de la présence d'une petite quantité de chaux (1,77 à 2,41 p. 100) devenue libre, car elles ne disparaissent pas après saturation de cette chaux libre par un acide ou élimination par l'eau sucrée. L'anhydrite naturelle n'est pas hydraulique, mais elle le devient par calcination. Il existe donc une modification hydraulique du sulfate de chaux anhydre susceptible de durcir au contact de l'eau, mais au bout de quelques semaines seulement. L'absorption de l'eau est moins considérable qu'avec le plâtre ordinaire, mais la dureté du produit résultant est plus grande; ce dernier prend un aspect qui rappelle l'albâtre.

Note sur le durcissement des chaux magnésiennes hydrauliques,
par M. HAUENSCHILD (2).

On emploie comme éléments essentiels des mortiers hydrauliques non-seulement les silicates aluminico-calciques, mais encore la chaux

(1) Dingler's *Polyt. Journ.*, t. ccii, p. 355.

(2) Dingler's *Polyt. Journ.*, t. ccii, p. 386.

dolomiteuse et même la magnésie pure. Le durcissement dépend dans ce dernier cas de la formation d'hydrate de magnésie. D'après les analyses de l'auteur, on trouve sur le versant nord des monts de la Mort, dans l'Autriche supérieure, des dépôts de calcaires magnésiens offrant la même composition que ceux employés en Amérique. Vue au microscope, la masse se compose de petits rhomboèdres disposés irrégulièrement les uns par rapport aux autres et peu adhérents; en la travaillant avec de l'eau, les cristaux se juxtaposent par leurs faces planes et adhèrent plus fortement les uns aux autres après la dessiccation. Après la calcination qui élimine l'acide carbonique et l'addition d'eau, la magnésie n'absorbe pas plus d'eau que n'en nécessite son hydratation; la cohésion du produit empêche la pénétration d'une plus forte proportion de liquide, qui détruirait la cohésion des particules de chaux. L'augmentation de volume qui accompagne l'hydratation de la magnésie produit le durcissement en rapprochant les molécules. Il résulte des observations de l'auteur qu'il y a avantage à travailler la masse et à la comprimer pendant qu'elle s'hydrate.

Fabrication du coleothar chez MM. SCHLOEB et LEROUX (1).

Le minerai de fer (oxyde hydraté) aussi pur que possible est calciné dans un four à réverbère. Le produit refroidi est pulvérisé au moyen de pilons de fer, et sous l'influence d'un courant d'eau qui se déverse par le haut du réservoir. Les particules entraînées se déposent dans des caisses de repos et sont pulvérisées une seconde fois à la meule et tamisées.

On peut aussi pulvériser le minerai sans le calciner préalablement, le chauffer ensuite dans des cylindres en fer, le pulvériser de nouveau et le tamiser.

Préparation du sulfate de fer comme produit secondaire de la fabrication des objets en fer (2).

M. Kugel utilise les liqueurs acides qui ont servi de rongeur et les verse dans une chaudière épaisse en fonte, contenant des rognures de fer. Le liquide marquant au début 26° Baumé est amené à 40°, puis écoulé dans de vieux tonneaux à huile où il cristallise. 600 livres de sulfate ferreux n'exigent pas plus de 360 livres de charbon de terre.

(1) *Dingler's Polyt. Journ.*, t. CCII, p. 304.

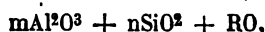
(2) *Dingler's Polyt. Journ.*, t. CCII, p. 304.

**Sur la composition des argiles réfractaires,
par M. C. BISCHOFF (1).**

Après un grand nombre d'essais, l'auteur est arrivé à cette conclusion importante que, dans la plupart des cas, l'analyse d'une argile est une indication certaine sur son degré de résistance au feu. Ce degré était mesuré en maintenant l'argile au rouge-blanc jusqu'à ce qu'un fil de fer ou de platine y entrât en fusion.

L'estimation du degré pyrométrique d'une argile réfractaire est donnée en général : 1° par le rapport de l'alumine au fondant ; 2° par celui de l'alumine à la silice. Plus une argile renferme d'alumine pour la même quantité de fondant, plus elle est réfractaire ; au contraire, sa fusibilité augmente avec la proportion de silice. De deux argiles renfermant l'alumine et le fondant dans le même rapport, c'est celle qui contient le moins de silice qui est la plus réfractaire. Sauf certains cas déterminés, deux argiles renfermant l'alumine, le fondant et la silice dans les mêmes rapports, présentent le même degré de résistance au feu :

Si l'on rapporte toutes les argiles à la formule générale



le degré de résistance est indiqué par le rapport $\frac{m}{n}$; plus ce quotient est fort, plus l'argile est réfractaire.

Voici les résultats de l'auteur pour 7 argiles qu'il prend comme type :

Variété d'argile.	m.	n.	m : n	Degré de résistance.	Ténacité.
1. de Saarau (Silésie) :					
a. Moyenne de 1000 quint..	16.39	1.69	9.70	100	2
b. Echantillon trié.....	19.25	1.38	13.95	—	—
2. Kaolin lavé de Zettlitz (Bohême).....	12.82	1.35	9.49	60 à 70	3
3. a. Argile blanche non lavée, très-riche en silice, de Saarau.....	14.15	5.04	2.82	50	2 à 2.5
b. Arg. d'Andennes, très-grasse et liante.....	6.86	1.63	4.21	50	10 à 11
4. De Müllheim près Coblenz.....	5.96	1.51	3.95	45	9 à 10
5. Terre à poterie de Grünstadt.....	3.65	1.54	2.37	30 environ.	8
6. Oberkaufungen, près Cassel.....	4.41	2.37	1.86	20	9
7. Nidergleis an der Sieg...	3.89	2.37	1.06	10	8 à 9

(1) *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CC, p. 110 et 289. — *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. X, p. 496 (1871), n° 4.

L'exception que présente le n° 3 a tient à ce qu'une partie de la silice est en grains de la grosseur d'une tête d'épingle. En effet, cette variété s'est trouvée beaucoup plus fusible après avoir été préalablement réduite en poudre fine. Une divergence analogue, mais beaucoup moins prononcée, s'observe entre les échantillons 1 a et 2.

Le rapport entre la quantité de silice et celle du fondant (oxyde RO) ne fournit pas d'indication sur la valeur pyrométrique d'une argile. Dans certains cas, l'abaissement dans le pouvoir réfractaire est accompagné de l'abaissement de ce rapport; dans d'autres cas, c'est l'inverse qui se produit.

L'auteur a constaté que pour certains rapports la fusibilité augmente avec la proportion d'alumine, ce qui paraît paradoxal.

Lorsqu'on mélange intimement 100 parties de quartz porphyrisé avec 1, 2 et 4 parties d'alumine et qu'on expose le mélange au rouge vif, celui qui renferme 4 % d'alumine fond plus rapidement que celui à 2 et à 1 %.

Si, d'un autre côté, on mélange 100 parties de quartz avec 1, 2 et 4 % de magnésie, la fusibilité augmente avec la proportion de cette dernière, ce qui était connu. Mais, en même temps, il faut remarquer que les échantillons d'argile se ramollissent plus facilement que ces mélanges magnésiens. L'auteur a fait les essais suivants sur des mélanges moulés en petits cylindres et exposés à la température de fusion du fer et à celle du platine.

	Fusion du fer.	Fusion du platine.
1 % magnésie.	Rayé par une aiguille.	N'est pas rayé; aspect mat.
2 —	Id.	Id.
3 —	N'est plus rayé.	Id. avec quelques points brillants.
1 % alumine.	Encore rayé.	Apparence de vitrification.
2 —	N'est plus rayé.	Vitrification plus prononcée.
3 —	Commencement de fusion.	Vitrification très-apparente.

Il en résulte ce fait, encore plus paradoxal, que l'alumine peut agir comme un fondant plus énergique que la magnésie. Mais les proportions ci-dessus ne s'observent pas en général dans les argiles (ce sont alors des sables argileux). Mais ces essais montrent qu'il faut tenir compte du double rapport entre la silice, l'alumine et le fondant, pour prévoir la puissance réfractaire des argiles.

Récipient à glace économique (1).

Pendant les gelées de l'hiver, on dispose sur une aire ombragée et couverte de mousse de gros fragments de glace que l'on rapproche le

(1) Dingler's Polyt. Journ., t. CCII, p. 392.

plus possible. Les vides sont comblés avec de la glace pilée; on arrose avec de l'eau et, lorsque par suite de la gelée le tout ne forme plus qu'un seul bloc compacte, on construit une seconde assise sur la première, et ainsi de suite. On forme ainsi un bloc unique de dimensions variables suivant l'importance de la glacière. Ce bloc est recouvert d'une épaisse couche de mousse. Le tout est couvert d'un toit en chaume reposant sur des piquets en bois. On enlève la glace par le haut suivant les besoins.

Emploi du tannin dans le traitement du vin (1).

Le tannin ajouté au vin précipite les matières albuminoïdes et celles susceptibles de se transformer en ferment. Le vin, traité par une quantité suffisante de tannin et filtré, est clair et susceptible de se conserver longtemps. On peut enlever par un collage le petit excès de tannin ajouté et communiquer encore au liquide une plus belle apparence. Pour une pièce de 4,200 litres, on emploie 120 grammes de tannin. Ce procédé s'applique surtout aux vins blancs et aux vins jeunes qui doivent être rapidement expédiés.

Extrait de houblon, par M. E. NEWTON (2).

L'auteur épuise le houblon par de l'essence de pétrole très-légère. Après élimination du dissolvant, il reste un extrait sirupeux.

Conservation du houblon, par M. Ed. SCHAAER (3).

M. Schaar propose l'emploi d'une basse température pour conserver le houblon.

Essai du phénol brut, par M. G. LEUBE (4).

L'auteur utilise la réaction colorée que donne le perchlorure de fer (1 p. Cl^3Fe^2 + 9 p. d'eau). L'acide phénique donne une coloration bleue d'autant plus intense qu'il est plus pur.

(1) Dinger's *Polyt. Journ.*, t. ccii, p. 310.

(2) Dinger's *Polyt. Journ.*, t. ccii, p. 310.

(3) Dinger's *Polyt. Journ.*, t. ccii, p. 309.

(4) Dinger's *Polyt. Journ.*, t. ccii, p. 308.

Emploi du phosphate de baryte dans la conservation du bois,
par M. Arm. MULLER (1).

L'auteur a imprégné le bois d'une solution à 7 p. 100 de phosphate de soude, puis après dessiccation, d'une solution à 13 p. 100 de chlorure de baryum. Après une exposition dans de la terre humide, à proximité d'une fosse d'aisance, il a constaté au bout d'un an environ la parfaite conservation du bois.

Précaution à prendre dans le maniement des matières explosives,
par M. Ph. NEUMANN (2).

En se fondant sur diverses considérations et sur les observations de Bianchi, l'auteur propose d'atténuer les dangers de la fabrication du fulminate de mercure en opérant le grainage et les mélanges dans une atmosphère raréfiée.

Essai du pétrole au point de vue de son inflammabilité,
par M. Van der WEYDE (3).

On remplit un tube en verre fermé par un bout avec le pétrole à essayer, on bouche l'extrémité ouverte avec le doigt et on le renverse sur une cuve à eau portée à 44°. Le volume des gaz qui se réunissent à la partie supérieure de l'éprouvette donne la mesure de l'inflammabilité.

Sur la préparation de la nitroglycérine et sur ses propriétés,
par M. P. CHAMPION (4).

Les meilleures proportions pour préparer la nitroglycérine en grand sont 380^{gr} de glycérine à 31°, 1000^{gr} d'acide nitrique fumant, de 50°, et 2000 d'acide sulfurique. Le rendement est de 760^{gr} de nitroglycérine. On ajoute peu à peu, dans les proportions indiquées, la glycérine à 100^{gr} du mélange acide maintenu froid en la faisant couler sur les parois du vase, on agite quelques instants avec une baguette de verre, puis on verse le mélange dans l'eau. La nitroglycérine se dépose : on la lave à l'eau, on la prive d'acide libre par du bicarbonate de soude

(1) Dingler's *Polyt. Journ.*, t. CCII, p. 390.

(2) Dingler's *Polyt. Journ.*, t. CCII, p. 272.

(3) Dingler's *Polyt. Journ.*, t. CCII, p. 301.

(4) *Comptes rendus*, t. LXIII, p. 42. — Voir la note de MM. Girard, Millot et Vogt (*Bullet. de la Soc. chim.*, t. XV, p. 149).

ou du carbonate de chaux, puis on la sèche sur du chlorure de calcium, qui ne doit pas être alcalin.

La nitroglycérine pure est un liquide oléagineux incolore et inodore, d'une saveur d'abord douceâtre, puis brûlante. Densité = 1,60. Elle se dissout en toute proportion dans l'éther, et un peu dans l'alcool à 50°. Elle se volatilise un peu au-dessous de 100°; sa tension de vapeur dans le vide est de 5^{mm} à 15°, de 27^{mm} à 87° et de 30^{mm} à 100°. Elle s'épaissit à — 15° et cristallise à — 20°. Un excès d'acide nitrique ou sulfurique la décompose. Traitée par la soude concentrée, elle donne du nitrate; elle ne détone qu'à 257°. Au rouge, elle prend l'état sphéroïdal et se volatilise sans détoner.

**Analyse des allumettes de sûreté suédoises,
par KRIWANECK (1).**

Les allumettes suédoises s'allument très-facilement sur la surface légèrement rugueuse, brun rougeâtre, qui se trouve des deux côtés de la boîte; si leur non-inflammabilité sur une surface rugueuse quelconque n'est pas absolue, elle est cependant suffisante pour empêcher les accidents auxquels donnent lieu les allumettes phosphorées ordinaires. On a trouvé pour la masse qui recouvre le bout de bois :

Verre pilé	8.77
Gélatine	7.12
Chromate neutre de potasse	7.36
Chlorate de potasse	46.76
Hydrate ferrique	5.39
Peroxyde de manganèse	13.07
Soufre	7.41
Eau hygroscopique	4.22

Masse étalée sur la surface à frotter :

Gélatine	3.65
Hydrate ferrique	3.19
Peroxyde de manganèse	13.06
Sulfure d'antimoine	50.34
Phosphore amorphe	20.91

L'extrémité du bois est imprégnée de paraffine, probablement mélangée d'un peu de suif. Le bois est du tilleul ou du peuplier.

**Recherche de l'acide tartrique dans l'acide citrique du commerce,
par M. HAGER (2).**

Première méthode. On dissout 4 gram. de potasse caustique fondue dans 60 cent. cubes d'eau et l'on ajoute à la liqueur 30 cent. cubes

(1) Dingler's *Polyt. Journ.*, t. CCII, p. 391.

(2) Dingler's *Polyt. Journ.*, t. CCII, p. 387.

d'alcool à 90 p. 100. On verse ce liquide dans une ou deux assiettes en verre à fond plat, de manière à former une couche liquide de 6 millimètres d'épaisseur. On y place ensuite, en les séparant par une distance de 3 à 5 centim., plusieurs cristaux grands et petits de l'acide citrique à essayer. L'assiette repose sur un fond noir et parfaitement tranquille. Au bout de 2 à 3 heures, les cristaux d'acide citrique sont complètement dissous en laissant un très-faible résidu pulvérulent. Les cristaux d'acide tartrique, au contraire, ont peu diminué, sont devenus opaques et sont entourés d'une masse cristalline blanche.

Deuxième méthode. On verse sur une assiette une solution très-étendue et transparente de permanganate de potasse, rendue fortement alcaline par addition de potasse fondue, et on dispose çà et là des cristaux du produit à essayer, en les espaçant de 3 à 5 centimètres. Au bout de 1 à 2 heures de repos, on trouve les cristaux d'acide tartrique incomplètement dissous, entourés d'une auréole incolore ou jaune; les cristaux d'acide citrique sont dissous et laissent une tache verte, avec teinte bleue violacée.

La première méthode est plus sûre que la seconde.

Élimination de la levûre des tonneaux, par M. DELDEVEZ (1).

M. Deldevez, de Clermont-Ferrand, élimine le dépôt de levûre des tonneaux de vin par un procédé inverse de celui qui est généralement suivi. Au lieu de faire écouler le vin clarifié et de laisser la levûre, il fait sortir le dépôt de levûre par un robinet convenablement placé et communiquant avec un petit tonnelet, placé au-dessous du grand, où le dépôt s'accumule.

**Sur le procédé Seyferth pour l'épuration des sirops,
par M. B. DUREAU (2).**

Le procédé Seyferth consiste dans l'introduction de l'acide sulfureux dans la cuite. La solution aqueuse faible arrive directement dans l'appareil à cuite, par un petit tuyau qui descend au fond de l'appareil. Dans le cas où la réaction alcaline s'affaiblit trop, on arrête l'arrivée de l'acide sulfureux et dans celui où, par accident, la dose d'acide sulfureux serait trop grande, on corrigerait l'acidité de la liqueur par l'introduction de nouveau sirop. Ce procédé a été introduit récemment en France, dans l'usine de Chevry-Cossigny (compagnie de Fives-Lille).

(1) *Dingler's Polyt. Journ.*, t. CCII, p. 311.

(2) *Bulletin de la Société d'encouragement*, t. XVIII, p. 507. Novembre 1871.

L'acide sulfureux agit sur les alcalis et produit une décoloration notable du sucre. Il n'entre pas seulement en combinaison avec les alcalis libres et le carbonate de chaux, il décompose en outre les sels organiques, dont les acides sont alors entraînés par la vapeur d'eau; la cristallisation du sucre se trouve facilitée par l'élimination de ces matières étrangères.

Méthode pour doser l'acide carbonique dans les gaz de la saturation dans la fabrication du sucre, par M. C. STAMMER (1).

Le tube mesureur est fermé à la partie supérieure par un robinet en verre immédiatement au-dessous duquel commence la graduation, par le n° 50. L'extrémité opposée plonge dans un cylindre rempli d'eau pure.

On remplit le tube du gaz à essayer, en expulsant directement l'air par un courant rapide de ce gaz entrant par le robinet. Le reste de l'opération, mesurage et absorption, n'offre rien d'original.

Purification de l'eau au moyen de la chaux, par M. John STINGL (2).

On purifie depuis longtemps, à la gare Sud de Vienne, l'eau destinée à l'alimentation des chaudières au moyen de l'eau de chaux. (Procédé de M. Béranger, inspecteur des machines.)

L'eau précipitée par la chaux est passée sous pression par un filtre spécial. Au moyen de 10 à 15 filtres de 3 pieds cubes, on purifie 13,000 pieds cubes d'eau par jour.

Composition de l'eau sur 1000 parties.

	Avant purification.	Après purification.
Degrés hydrotimétriques	26°	8° 50
ClNa	0.8929	0.8237
ClMg	0.2986	0.2892
SO ³ CaO	1.9398	1.6796
CO ² CaO	1.883	0.0292
CO ² MgO	1.4729	0.0178
SiO ²	0.0715	0.0580
Matière organique	1.9853	1.4370
	<u>8.454</u>	<u>4.3345</u>

Le dépôt dans les chaudières est non adhérent, floconneux (3).

(1) Dingler's *Polyt. Journ.*, t. CCII, p. 368.

(2) Dingler's *Polyt. Journ.*, t. CCII, p. 364.

(3) Ce procédé ou celui qui consiste à employer un mélange de chaux et de soude caustique est en usage depuis des années dans nombre d'usines françaises. (Rédaction.)

Recherches sur les écorces de quinquinas, par M. O. HESSE (1).

M. Grahe a fait connaître le moyen de distinguer les vraies écorces de quinquina des fausses et de celles qui ont été épuisées. Les vraies écorces de quinquina, chauffées dans un tube, fournissent des gouttelettes goudroneuses rouges, ce que ne font pas les autres.

Les véritables écorces de quinquina qui ne renferment pas d'alcaloïdes ne produisent pas cette réaction, tandis que les fausses écorces, qui en contiennent, la produisent. La réaction est donc spéciale aux alcaloïdes du quinquina, que ces alcaloïdes soient contenus dans du faux quinquina ou dans le vrai.

L'auteur a examiné une écorce de faux quinquina, donnant cette réaction, qu'il nomme, avec M. Fluckiger, *China cuprea* à cause de sa belle couleur rouge caractérisée. Sa poudre, d'un rouge bleuâtre, donne par l'ammoniaque une solution pourpre. Les acides ajoutés à cette solution en séparent un précipité brun-rouge; la liqueur filtrée, traitée de nouveau par l'ammoniaque, fournit une coloration violette, puis des flocons pourpres. Le tannin contenu dans cette écorce et qui colore le chlorure ferrique en vert est donc différent de celui contenu dans les vrais quinquinas.

Cette écorce est remarquable par sa teneur en alcalis :

Quinine pure	1.20	1.20
Conchicine	0.46	0.28
Cinchonine	0.22	0.24
Bases amorphes	0.37	0.34
Total	2.25	2.12

L'auteur n'y a trouvé ni quinidine ni paricine. Les bases amorphes paraissent surtout formées de quinoïdine.

Coloration des bois de placage, par M. C. PUSCHER (2).

Les bois de placage ne se teignent que superficiellement, mais lorsqu'on les passe d'abord pendant 24 heures dans de la soude à 10 % et bouillante, ils peuvent aussi se teindre intérieurement; à l'état humide, ils sont alors flexibles comme du cuir. Il faut, après les avoir passés à la soude, les dessécher en les comprimant entre des feuilles de carton. Le bois ainsi préparé, placé dans une décoction

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 818 (1871), n° 15.

(2) *Dingler's Polyt. Journ.*, t. CCII, p. 95. Octobre 1871.

concentrée et bouillante de bois de Campêche pendant 24 heures, puis dans une solution chaude de sulfate de fer (1 p. de sel pour 30 parties d'eau), se colore de part en part en un très-beau noir.

Pour colorer le bois en jaune, on le passe dans un bain de 1 p. d'acide picrique dissous dans 60 p. d'eau et saturé par de l'ammoniaque.

La coloration rouge s'obtient par la coralline.

La seule couleur qui teigne le bois dans toute sa masse, sans passage préalable à la soude, est un beau gris d'argent qu'on obtient en laissant baigner le bois de placage pendant 24 heures dans une solution de sulfate ferreux (1 p. de sel pour 100 p. d'eau).

Teinture des plumes en ponceau et en brun-rouge (1).

La teinture des plumes en ponceau exige les mêmes produits que la teinture pour laine.

On dissout dans une chaudière 0^k,030 d'acide oxalique,

0^k,015 de sel d'étain,

puis on ajoute

0^k,120 de cochenille.

On fait bouillir, puis on refroidit brusquement le bain de teinture. On trempe alors les plumes bien nettoyées, et on les laisse pendant une demi-heure dans le bain bouillant; on les retire et on les laisse deux heures sans les rincer; après ce temps on les lave à grande eau.

Teinture en brun-rouge. — On dissout 0^k,250 d'alun et 0,500 de curcuma, on décante la liqueur, qu'on laisse refroidir. On y plonge alors les plumes, qui pour les doses indiquées doivent peser 2 kil., et on les y laisse pendant 12 à 15 heures; on les lave et on achève de les teindre à chaud dans un bain de fustet. On nuance la couleur en les faisant bouillir dans des bains de campêche ou de bois rouge. Lorsqu'elles sont au ton désiré, on les lave à grande eau, puis on les passe dans de l'eau froide où l'on a délayé de l'amidon; enfin on les sèche et on les secoue pour enlever la poussière.

Sur l'aurine,

par MM. R.-S. DALE et C. SCHORLENNER (2).

L'aurine ou coralline jaune est un produit commercial résultant de l'action de l'acide oxalique sur le phénol (Kolbe et Schmitt). C'est un mélange de différents corps dont les auteurs ont extrait la matière

(1) *Reimann's Farbenzeitung.*

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 574 (1871), n° 11.

colorante pure. Celle-ci cristallise dans l'acide acétique concentré en belles aiguilles rouge-orange, à éclat adamantin, ou en aiguilles d'un rouge foncé avec des reflets d'un bleu d'acier. Ces dernières renferment de l'eau de cristallisation qu'elles perdent à 160° en devenant vertes. Chauffé plus fort, le corps fond et se prend par le refroidissement en une masse amorphe.

La combinaison anhydre renferme $C^{24}H^{15}O^8$; les cristaux rouge-orange renferment en outre $2H^2O$ et les cristaux rouge foncé, $2\frac{1}{2}H^2O$.

MM. Kolbe et Schmitt ont déjà mentionné la production d'un composé incolore par l'action du zinc sur l'aurine en solution alcaline. La solution réduite donne avec les acides un précipité cristallin blanc, qui cristallise dans l'acide acétique en prismes monocliniques jaunâtres, durs et transparents, ne renfermant pas d'eau de cristallisation et ayant pour composition $C^{24}H^{20}O^4$.

L'aurine pure, chauffée avec de la poussière de zinc, fournit de la benzine et des produits à points d'ébullition plus élevés.

Sur l'acide rosolique, par M. H. FRESENIUS (1).

Les deux principaux modes de préparation de l'acide rosolique sont ceux de MM. Kolbe et Schmitt et de MM. Caro et Wanklyn. Le premier consiste à chauffer à 150-160° un mélange de 1 p. d'acide oxalique, 1 1/2 p. de phénol et 2 p. d'acide sulfurique concentré. Le second repose sur l'action du nitrate de potasse sur une solution acide de fuchsine et sur celle de l'acide chlorhydrique sur la combinaison diazoïque formée.

L'auteur a purifié cet acide rosolique en le transformant en sel de magnésie et précipitant par le sel ammoniac sa solution dans l'eau bouillante, répétant ce traitement jusqu'à ce que le ferricyanure de potassium alcalin ne le colore plus, puis le décomposant par HCl et faisant cristalliser l'acide rosolique dans l'alcool ou dans l'acide acétique. Il cristallise dans le premier de ces liquides en longues aiguilles feutrées; dans le second, en prismes rhombiques d'un vert foncé par réflexion et d'un beau rouge par transparence. Son analyse présente beaucoup de difficultés; elle a conduit aux nombres

$$C = 69,19 - 68,96, H = 5,41 - 5,34.$$

L'acide rosolique fond à 156° en une masse amorphe, d'un vert de cantharides, en perdant 9,8 0/0 de son poids; cette perte s'élève à

(1) *Journal für praktische Chemie*, nouv. sér., t. III, p. 477 (1871), n° 10.

14,8 à 170°. L'auteur n'a pas pu obtenir de sels de composition constante.

Fondu avec de la potasse, il paraît donner de l'acide leucorosolique. On obtient un dérivé incolore analogue par l'action de la limaille de fer et de l'acide acétique.

L'acide nitrique donne un dérivé nitré cristallisable.

Distillé avec la poudre de zinc, il fournit un produit cristallin possédant l'odeur du diphényle.

Sur la matière colorante de la cochenille,
par MM. C. LIEBERMANN et W.-A. VAN DOBP (1).

Pour arriver à des données relatives à la constitution de la cochenille, il était nécessaire d'étudier d'abord l'acide nitrococcusique, le mieux connu des produits de décomposition de cette matière colorante. Cet acide, qui renferme $C^8H^5(AzO^2)^3O^3$, est bibasique et dérive peut-être, d'après M. Strecker, d'un acide crésotique.

On prépare facilement cet acide en introduisant peu à peu du carmin de cochenille pulvérisé dans de l'acide nitrique de 1,37 de densité. Lorsqu'on évapore, après cessation des vapeurs rouges, on obtient une bouillie cristalline formée par les acides oxalique et nitrococcusique, faciles à séparer par cristallisation dans l'eau acidulée; l'acide oxalique reste dissous et l'acide nitrococcusique se dépose en lames argentées.

Chauffé à 180° avec de l'eau, cet acide donne une huile jaune qui se prend, avant le refroidissement complet, en aiguilles peu solubles dans l'eau et se séparant par conséquent facilement de l'acide non décomposé. A l'ouverture des tubes, il se dégage de l'acide carbonique. Les aiguilles présentent la composition et les propriétés du trinitrocrésol



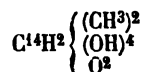
elles fondent à 104°. La combinaison potassique $C^7H^4(AzO^2)^3OK$ cristallise en aiguilles jaunes.

La même décomposition se produit par l'action de HCl fumant, à 180°. Lorsqu'on chauffe la solution du carmin de cochenille dans l'acide sulfurique, la couleur jaune-rouge passe au violet à 120°, et il se dégage CO^2 et SO^2 ; si l'on maintient quelque temps la température à 140-150°, il se précipite par l'addition d'eau des flocons bruns que les auteurs nomment *ruficoccine*, et qu'on purifie par dissolution dans

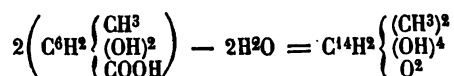
(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 655 (1871), n° 12.

l'alcool. Cette matière colorante est peu soluble dans l'eau froide; sa solution alcoolique possède une belle fluorescence jaune. Chauffée, elle se sublime en aiguilles rougeâtres, en donnant des vapeurs rouges. Elle colore les mordants comme la cochenille, mais avec moins d'éclat.

Elle a pour composition $C^{16}H^{12}O^6$. Elle présente une grande analogie avec l'acide rufigallique et avec la matière colorante dérivée de l'acide opianique $C^{14}H^8O^6$. Il est très-probable qu'elle dérive du diméthylanthracène et que sa constitution est représentée par la formule



Les auteurs admettent qu'elle dérive de la substance qui, par nitration, donne l'acide nitrococcusique.



Par l'action de la poudre de zinc, la rufiococcine donne un hydrocarbure analogue à l'anthracène, fusible à 190° , et donnant avec l'acide picrique une combinaison rouge.

Les chiffres de l'analyse de la rufiococcine sont sensiblement ceux que MM. Hlasiwetz et Grabowsky ont trouvés pour la coccinine qui se produit par l'action de la potasse fondue sur le carmin de cochenille. La coccinine se comporte comme l'hydroquinne de la rufiococcine, car, oxydée à l'air, elle présente les mêmes caractères de coloration.

Sur les matières colorantes dérivées des phénols,

par M. Ad. BAEYER (1).

En poursuivant l'étude de la réaction qui donne naissance à la galéine, etc., l'auteur a reconnu que l'acide phtalique n'agit pas seulement comme déshydratant, mais que sa molécule même participe à la réaction. Tous les phénols sont susceptibles de produire avec un grand nombre d'acides et d'aldéhydes des combinaisons analogues, qui ne sont pas des éthers. Quelques-unes de ces combinaisons sont des corps indifférents; d'autres se dissolvent dans la potasse en produisant des colorations intenses qui disparaissent sous les influences rédu-

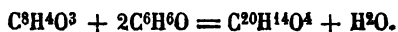
(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 658 (1871), n° 12. — *Bulletin de la Société chimique*, t. XVI, p. 184.

trices. L'auteur donne à ces matières colorantes la terminaison *éine*, et à leurs produits de réduction la terminaison *ïne*.

PHÉNOL. L'anhydride phtalique n'agit pas sur le phénol bouillant; à une température plus élevée, il se produit une substance soluble dans la potasse avec une coloration violette, et à 300-400° des corps indifférents qui accompagnent ce premier produit, dont on peut augmenter le rendement par l'intervention d'acide sulfurique.

On chauffe à 120-130° un mélange de 10 p. de phénol, 5 p. d'anhydride phtalique et 4 p. d'acide sulfurique concentré; on obtient après plusieurs heures une masse rouge qui, traitée par l'eau bouillante, fournit une résine; celle-ci se transforme par l'ébullition avec la benzine en une poudre jaunâtre. L'acide chlorhydrique la précipite de sa solution potassique à l'état de flocons résineux blancs.

Ce corps renferme $C^{20}H^{14}O^4$; c'est la *phtaléine du phénol*, isomérique avec le phtalate de phényle



Le phénol, chauffé avec du chlorure de phtalyle, fournit par l'addition de potasse une huile insoluble qui est sans doute le phtalate de phényle; en même temps la solution prend la couleur rouge de la phtaléine, ce qui indique qu'il y a là deux réactions simultanées.

La phtaléine du phénol se dissout dans la potasse avec une belle couleur rouge fuchsine; cette solution se décolore lorsqu'on la traite par de la poudre de zinc, et l'addition d'acide sulfurique en sépare alors des grains blancs qui constituent la *phtaline du phénol* $C^{20}H^{16}O^4$, produite par conséquent par fixation de H^2 . La phtaline donne avec la potasse une solution incolore qui rougit lentement à l'air. Chauffée à l'air, elle fond d'abord en restant incolore, mais ne tarde pas à rougir.

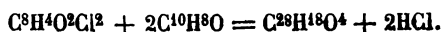
Les acides mellique et pyromellique se comportent comme l'acide phtalique; mais la réaction la plus intéressante est produite par l'acide oxalique, qui donne naissance à l'acide *rosolique*. MM. Dale et Schorlemmer (1) ont retiré de ce dernier une matière colorante, l'aurine, dans laquelle ils admettent $C^{24}H^{18}O^8$; l'auteur pense qu'elle contient $C^{25}H^{20}O^8$, formule qui s'accorde tout aussi bien avec les résultats analytiques. Ce composé donne un produit de réduction $C^{25}H^{20}O^4$ (C^{24} d'après Dale et Schorlemmer), la *leucaurine*, qui probablement se forme avant l'aurine, suivant l'équation $CO^2 + 4C^6H^6O = C^{25}H^{20}O^4 + 2H^2O$; l'aurine se produisant ensuite en fixant O^4 . La leucaurine a peut-être

(1) *Bulletin de la Société chimique*, t. xvi.

pour formule $C = (C^6H^4.OH)^4$. La nature complexe de l'acide rosolique peut s'expliquer en admettant que l'acide carbonique peut aussi agir d'après l'équation $CO^2 + 2C^6H^6O = C^{13}H^{10}O^3 + H^2O$.

α-NAPHTOL (1). Lorsqu'on chauffe du naphtol avec de l'anhydride phthalique, le liquide se colore en vert et il se dégage de l'eau. La masse refroidie, épuisée par l'alcool, laisse une substance blanche cristallisable dans la benzine. Cette substance est insoluble dans la potasse; la potasse alcoolique la transforme à chaud en un corps vert. Elle a pour composition $C^{28}H^{16}O^3$ et se forme sans doute d'après l'équation $C^8H^4O^3 + 2C^{10}H^8O = C^{28}H^{16}O^3 + 2H^2O$. Elle renferme H^2O de moins que la *phthaléine du naphtol* et que son isomère le *phthalate de naphyle*; c'est donc l'*anhydride de la phthaléine du naphtol* $C^8H^4 \begin{smallmatrix} \diagup CO.C^{10}H^{16} \\ \diagdown CO.C^{10}H^{16} \end{smallmatrix} O$. Chauffé avec de l'anhydride sulfurique, cet anhydride donne un beau corps rouge ayant beaucoup d'analogie avec le *carminaphie* de Laurent et qui paraît renfermer $C^{28}H^{18}O^8$. Chauffé, il donne un sublimé d'anhydride phthalique et un composé ressemblant à l'alizarine, mais doué d'autres propriétés.

Le naphtol, chauffé avec de l'acide oxalique et de l'acide sulfurique, à 130°, donne une substance verte, soluble dans la potasse, et un corps blanc indifférent, paraissant être un mélange, et d'où l'on extrait par plusieurs cristallisations dans la benzine des cristaux blancs et brillants $C^{21}H^{12}O^2$ constituant l'*anhydride de la carbonéine du naphtol*. Le chlorure de phtalyle transforme à 100° le naphtol en un corps indifférent, un corps se dissolvant dans la potasse avec une coloration bleue, et un autre avec une coloration verte. Celui qui est soluble en bleu s'obtient, par une série de précipitations et de cristallisations de la benzine, à l'état de cristaux bruns $C^{28}H^{18}O^4$, formés d'après l'équation



L'anhydride pyromellique donne avec le naphtol une matière résineuse noire, soluble dans l'alcool et d'où l'on sépare, par précipitation fractionnée de la solution potassique par HCl, une poudre brun soluble en vert dans la potasse. Ce corps renferme $C^{30}H^{18}O^8$; c'est une *pyromellitéine acide du naphtol* :

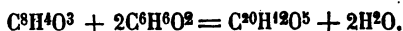


Ce nouveau composé chauffé avec de la résorcine et un peu d'acide

(1) Les expériences sur le naphtol ont été exécutées par M. GRABOWSKI, qui a publié une seconde note sur ce sujet (*Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 725 (1871), n° 13).

sulfurique donne une matière colorante analogue à la galléine, d'une nature très-complexe.

RÉSORCINE. L'action de l'anhydride phtalique sur la résorcine, à 195°, donne la *phtaléine* de la résorcine (*fluorescéine*). Celle-ci cristallise dans l'alcool en croûtes brunes; précipitée par HCl de sa solution potassique, elle constitue une poudre rouge brique $C^{20}H^{14}O^6$; le produit cristallisé renferme $C^{20}H^{12}O^5$, il est formé d'après l'équation :



La poudre de zinc le transforme en *phtaline* incolore. L'acide sulfurique le transforme à chaud en un corps rouge qui se précipite par l'addition d'eau et qui se dissout dans les alcalis avec une coloration bleue devenant rouge par la poudre de zinc. La solution rouge peut teindre à la manière de l'indigo, mais les couleurs obtenues sont instables.

Malin a obtenu par l'action du chlorure de succinyle sur la résorcine une résine jaune. L'auteur a fait la même expérience sur l'anhydride succinique, et a obtenu un composé ressemblant à la fluorescéine et constituant évidemment la *succinéine de la résorcine* $C^{16}H^{12}O^5$.

L'euxanthine $C^{13}H^8O^4$ possède la composition de la *carbonéine résorcique*. Cette dernière, obtenue par l'action de l'acide oxalique, n'en diffère qu'en ce qu'elle n'est pas sublimable.

HYDROQUINONE. Elle fournit une phtaléine soluble dans la potasse avec une coloration violette et colorant les mordants à peu près comme le bois rouge.

PYROCATÉCHINE. Chauffée avec de l'anhydride phtalique et de l'acide sulfurique, elle donne par l'addition d'eau une liqueur verdâtre devenant momentanément bleue par l'action de la potasse. La matière produite paraît analogue au campêche.

ACIDE PYROGALLIQUE. Ce composé donne naissance à la galléine. L'auteur avait assigné à celle-ci la formule $C^{18}H^{14}O^7$; mais cette formule est erronée. L'erreur provient de ce que la galléine forme une combinaison cristallisée avec l'alcool. De la galléine, purifiée sans intervention d'alcool, par dissolution dans une solution concentrée d'acide pyrogallique et précipitation par l'eau, a donné à l'analyse des nombres conduisant à la formule $C^{20}H^{12}O^7$, après dessiccation à 180°. C'est la *phtaléine pyrogallique* : $C^8H^4O^3 + 2C^6H^6O^3 = C^{20}H^{12}O^7 + 2H^2O$.

La galléine renferme $C^{20}H^{12}O^7$, et la céruléine, décrite précédemment, $C^{20}H^{10}O^7$.

La galléine renfermant de l'acide phtalique, on conçoit qu'on ne

puisse pas la produire avec d'autres acides ; ainsi la combinaison pyromellique qui présente la même couleur en est pourtant différente. On obtient des combinaisons analogues avec l'anhydride succinique, et avec l'acide oxalique. Pour ce dernier, il faut faire intervenir la glycérine ; la liqueur prend à chaud une belle couleur rouge. L'essence d'amandes amères, l'acétone et quelques autres matières paraissant également se combiner à l'acide pyrogallique.

PHLOROGLUCINE. Elle donne avec l'anhydride phtalique et l'acide sulfurique un corps jaune ; le morin donne un corps rouge.

Toutes les combinaisons décrites plus haut résultent donc de l'union d'un phénol, qui est le principe chromogène, avec un composé diatomique, tel que l'acide phtalique. Nul doute que la plupart des matières colorantes naturelles n'appartiennent à cette classe de composés ; leur synthèse ne présentera plus de difficulté lorsqu'on connaîtra la nature du principe chromogène et celle des corps auxquels il est combiné.

Impression de l'alizarine artificielle, par M. H. GROTHE (1).

L'alizarine artificielle est actuellement livrée pure ou en pâte à 10 %. Il est du reste plus facile d'évaluer la richesse d'une telle pâte que celle d'un extrait de garance. L'auteur communique un certain nombre de recettes donnant en grand de très-bons résultats et se rapportant à la pâte renfermant 10 % d'alizarine.

Couleur pour rouge.

2500 grammes	alizarine.
8000	— épaississant.
500	— acétate d'alumine à 10° B.
250	— acétate de chaux à 16° B.

Le rose s'obtient en ajoutant à une partie de ce mélange 2 à 3 p. d'épaississant. On vaporise, puis on passe dans un bain chauffé à 50 ou 60° et composé de 1000 litres d'eau, 30 kilogr. de craie et 1^k,5 de sel d'étain, ou 20 kilogr. de craie et 5 kil. d'arséniate de soude ; enfin on avive.

L'épaississant est formé de 6 kilogr. d'amidon, 20 litres d'eau, 4 litres acide acétique, 10 litres gomme adragante (2 onces de gomme par litre), et de 1^k,500 d'huile d'olive.

(1) Dingler's *Polyt. Journ.* t. CCII, p. 83. Octobre 1871.

Couleurs d'impression pour rouge et violet.

4 à 5 kilos	alizarine.
10 litres	épaississant.
300 à 400 gr.	azotate d'alumine à 15° B. (préparé par azotate de plomb et alun).
600 grammes	acétate d'alumine à 10° B.
400 à 500 gr.	acétate de chaux à 16° B.

L'emploi de l'azotate d'alumine donne un rouge plus jaune que l'acétate.

On obtient un rouge sans huile en faisant bouillir 4200 grammes alizarine avec 4800 grammes acide acétique à 8° B., 2400 grammes d'eau et 1,800 grammes de farine, et ajoutant ensuite 487 grammes acétate de chaux à 16° B., 1000 grammes azotate d'alumine à 15° B. et 1500 grammes d'hyposulfite de chaux.

Pour violet, on mélange :	1400 grammes	alizarine.
	10 litres	épaississant.
	200 grammes	pyrolignite de fer à 12° B.
	370 —	acétate de chaux à 16° B.

L'épaississant pour violet est formé de 5 kilog. d'amidon, 18 litres d'eau, 9 litres gomme adragante, 3 litres acide acétique à 6° B. et 1 kil. huile d'olive.

Les étoffes imprimées sont vaporisées sous une pression de $\frac{1}{2}$ atmosphère et restent exposées 24 heures dans la vapeur. On passe ensuite pendant 2 heures dans un bain à l'arséniate de soude (5 kil. d'arséniate, 20 kil. craie et 1000 litres d'eau) à 50 ou 60°; on lave, on avive au bain de savon (3 kil. de savon par 20 pièces de 50 mètres).

Note sur le noir d'aniline, par M. C. HARTMANN (1).

L'aniline, employée dans les fabriques pour la production du noir, a une composition variable. Généralement elle renferme : 60 à 65 p. 100 de liquide bouillant entre 180 et 185° (aniline pure bouillant à 182°,5), 18 à 22 p. 100 de liquide bouillant entre 185 et 192° (mélange d'aniline et de toluidine), 8 p. 100 de liquide bouillant entre 192 et 198° (toluidine), enfin 4 à 6 p. 100 de xylidine, cumidine, etc.

L'auteur a essayé, au point de vue de la production du noir, diverses anilines ainsi que leurs composants fractionnés.

N° 1. 2° Baumé, donnant 6 p. 100 liquide bouillant vers 180°,

(1) Dingler's *Polyt. Journ.*, t. cxi, p. 369.

50 p. 100 entre 180 et 185°, 20 p. 100 entre 185 et 192°, 10 p. 100 entre 192 et 198°.

N° 2. 3° Baumé, donnant 12 p. 100 liquide bouillant vers 180°, 50 p. 100 entre 180 et 185°, 24 p. 100 entre 185 et 192°, 6 p. 100 entre 192 et 198°, 8 p. 100 entre 198 et 215°.

N° 3. Produit distillé en fabrique d'aniline bouillant entre 180 et 184°.

N° 4. — — — — 184 et 190°.

N° 5. — — — — 190 et 205°.

N° 6. — — — — 200 et 230°.

N° 7. Aniline pure de Coupier.

N° 8. Tolidine.

N° 9. Pseudotolidine.

Avec ces divers produits, bruts ou fractionnés, on a préparé une couleur pour noir, composée comme suit :

Epaississant	7 litres.	La couleur est imprimée et le tissu
ClO ⁴ KO	500 grammes	est exposé 48 heures dans la chambre
Sel ammoniacal	500 —	d'oxydation, à une température de 35
Sulfate de cuivre en pâte	500 —	à 40°, avec la dose d'humidité néces-
Liquide anilique	650 —	saire, puis passé en eau alcaline.
Acide tartrique	750 —	

Résultats. L'aniline pure de Coupier et tous les produits passant entre 180 et 185° ont donné un noir beau et brillant.

La pseudotolidine et les produits passant entre 185 et 192° donnent un noir tirant sur le bleu. La tolidine de Coupier et les produits bouillant au-dessus de 192° donnent des bruns marron sales. Il résulte de ces essais, que l'on doit rejeter dans la production du noir les parties passant au-dessus de 192°. L'auteur propose, comme moyen d'essayer les anilines pour noir : 1° l'aréomètre de Baumé; les bonnes anilines pour noir pèsent de 2 à 3 1/2 degrés; 2° la distillation fractionnée; la dose qui passe entre 180 et 190° donne la mesure de la richesse; 3° la dose minima d'aniline pure de Coupier qui, dans la couleur ci-dessus, est nécessaire pour donner du noir, étant de 400 grammes, on ferait des séries de couleurs avec l'aniline à essayer afin de déterminer la dose minima nécessaire au développement du noir; un calcul de proportion donne la richesse du produit.

Préparation de la safranine (1).

La safranine est une matière colorante artificielle destinée à remplacer le safflor dans la teinture du coton et de la soie. Voici comment elle se prépare : On chauffe, dans un vase convenable, un mélange de 2 part. d'azotite d'aniline et de 1 partie d'acide arsénique, pen-

(1) Dingler's Polyt. Journ., t. ccc, p. 367.

dant 5 minutes, à 80-120°. Le contenu est versé dans l'eau bouillante, on neutralise avec la chaux. Le liquide s'éclaircit et présente une magnifique couleur rouge. On filtre et on précipite par le sel marin; la safranine se précipite et peut être employée après dessiccation. L'azotite d'aniline se prépare en dirigeant des vapeurs nitreuses dans de l'aniline.

Teinture du papier et du cuir au moyen de laques d'aniline,
par M. Ferd. **SPRINGMÜHL** (1).

On imprègne le papier d'une solution alcoolique de matière colorante et de résine. L'opération se fait très-facilement. Elle réussit pour le carton, le papier à écrire, etc.

Le ton de la couleur varie avec la dose de matière colorante et la nature de la résine employée. La sandaraque donne un ton mat, la plupart des autres résines une nuance éclatante.

Nouvelle méthode pour fixer les couleurs d'aniline sur coton,
par M. **REIMANN** (2).

L'auteur propose d'utiliser, pour fixer les couleurs d'aniline sur coton, la propriété que possèdent l'amidon et la fécule, comme d'autres corps poreux, d'attirer ces pigments dans une dissolution et de se teindre en nuances correspondantes. La puissance attractive étant la même, que la matière amylacée soit libre ou étalée à la surface d'une fibre, la teinture d'un tissu de coton imprégné d'amidon s'opère, d'après Reimann, d'une manière satisfaisante. Pour 1 livre de tissu à teindre, on emploie 16 à 30 grammes d'amidon délayé dans 1/4 de livre d'eau froide. On verse sur la bouillie, tout en agitant, assez d'eau à 100° pour que le tissu puisse facilement être manœuvré dans le bain, puis on ajoute 4 grammes de gélatine cuite à l'eau. Le tissu est passé dans le bain tiède, exprimé et teint en bain de couleur d'aniline.

Note sur la leucoline et la naphthaline du commerce,
par M. **BALLO** (3).

L'auteur a retiré de la naphthaline brute une huile basique contenant de la leucoline, susceptible de se transformer en cyanine.

(1) *Dingler's Polyt. Journ.*, t. CCII, p. 382.

(2) *Dingler's Polyt. Journ.*, t. CCII, p. 380.

(3) *Dingler's Polyt. Journ.*, t. CCII, p. 377.

Recueil des brevets français.

91518. SAVALLÉ. — Procédé de fabrication de la levûre de grains, de pommes de terre et de betteraves, etc., et procédé de conservation de la levûre. — 2 janvier 1871.

Ce brevet se divise en deux procédés distincts.

Le premier consiste dans le mode d'extraction de la levûre et le second dans son mode de conservation.

1^{er} procédé. Le mode d'extraction de la levûre se fait par refoulement du liquide sur des surfaces filtrantes avec ou sans pression (feutres ou tissus perméables). Cette levûre peut être appliquée directement aux fermentations de mélasses dans les distilleries.

2^e procédé. Le procédé de conservation des levûres se pratique en employant de l'alcool étendu d'eau, de manière à ce que la concentration du mélange varie de 15 à 35 p. 0/0 d'alcool, suivant le temps qu'on désire les conserver. Au-dessous de 15 p. 0/0 d'alcool, on n'obtient plus de bons résultats; au-dessus de 35 p. 0/0, la levûre devient inerte.

91420. TESSIÉ DU MOTAY. — Procédés de nitrification de l'ammoniaque. — 19 janvier 1871.

L'invention consiste à faire passer un mélange de gaz ammoniac et d'oxygène ou d'air sur des corps contenant de l'oxygène et pouvant le céder à une température comprise entre 300 et 500°, tels que bichromate de potasse, manganate de potasse et permanganate de potasse ou de plomb. Il se forme ainsi des nitrates que l'on décompose à la température rouge sous l'influence d'un courant d'air et de vapeurs d'eau.

L'acide nitrique devient libre et les sels employés sont régénérés.

91393. AUBERTIN. — Procédé de transformation de l'ammoniaque en acide nitrique. — 20 janvier 1871.

L'inventeur fait passer un courant de gaz ammoniac et d'air sur du bichromate de potasse chauffé au rouge. (Pour un litre de gaz ammoniac 10 litres 76 d'air environ, un excès d'air n'est jamais nuisible.)

A cette température une partie de l'acide chromique du bichromate de potasse cède son oxygène à l'ammoniaque pour le reprendre à l'air. La réaction est donc continue.

L'acide nitrique est condensé; quant aux vapeurs nitreuses produites, elles sont absorbées par l'acide sulfurique concentré, ou au moyen de l'acide sulfureux; dans ces deux cas, il se forme la combinaison con-

nue sous le nom de cristaux des chambres de plomb. Cette combinaison est décomposée en acide nitrique et sulfurique au moyen de la vapeur d'eau.

91455. TESSIÉ DU MOTAY. — Méthode de fabrication continue et économique du chlore. — 7 février 1871.

Pour obtenir la production continue du chlore, il suffit de faire passer un mélange d'oxygène ou d'air et d'acide chlorhydrique sur du peroxyde de manganèse chauffé au rouge.

On peut régénérer le peroxyde de manganèse produit dans la fabrication du chlore par le procédé ordinaire en faisant passer un courant de vapeur d'eau et d'air ou d'oxygène sur le chlorure de manganèse chauffé au rouge.



On obtient une production continue du chlore en faisant passer au rouge sur du peroxyde de manganèse un courant d'air et d'acide chlorhydrique.

91636. FAURE. — Procédé de fabrication de l'extrait de garance. — 9 février 1871.

La garance, débarrassée de matières gommeuses, ou la garancine, sont épuisées par l'éther, l'alcool ou certaines huiles essentielles. Ces dissolvants sont enlevés par distillation, le résidu constitue l'extrait de garance.

91424. AUBERTIN. — Moyen de production du chlore, à l'aide de l'acide chromique libre ou combiné. — 10 février 1871.

Cette méthode consiste à faire passer un mélange d'air et d'acide chlorhydrique sur du bichromate de potasse chauffé au rouge, ou à faire traverser le mélange gazeux dans une solution de bichromate de potasse et d'acide sulfurique à l'ébullition.

91459. AUBERTIN. — Emploi du sesquioxyde de chrome comme moyen d'oxydation. — 27 février 1871.

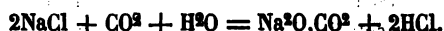
Comme exemple de son procédé, l'inventeur cite les réactions suivantes :

Sur du sesquioxyde de chrome ou du fer chromé, il fait passer un courant d'air et de gaz ammoniac, et obtient de l'acide nitrique; en

remplaçant le gaz ammoniac par l'acide chlorhydrique il produit du chlore. En faisant réagir au rouge sombre, sur un mélange de sesquioxide de chrome et de chlorure de sodium, un courant d'acide sulfureux et d'air, puis en décomposant les produits formés par la vapeur d'eau, il obtient de l'acide sulfurique et de l'acide chlorhydrique. Ce dernier est recueilli dans les appareils à condensations ordinaires.

91460. AUNIER. — Mode de fabrication des sels et cristaux de soude par l'emploi de l'acide carbonique, soit libre, soit à l'état de carbonate, et de la vapeur d'eau et du chlorure de sodium chauffé au rouge. — 4 mars 1871.

Dans un four à soude chauffé au rouge et contenant du sel marin, on fait passer un courant d'acide carbonique et de vapeur d'eau, il se dégage de l'acide chlorhydrique et il se produit du carbonate de soude,



On arrive au même résultat en chauffant dans les mêmes conditions un mélange de sel marin et de carbonate de chaux en excès sur lequel on fait arriver un courant de vapeur d'eau.

Dans les deux cas, il faut brasser constamment la masse. L'acide chlorhydrique est condensé dans les fours à coke, l'extraction des sels de soude se fait par la méthode ordinaire.

91665. FAURE. — Procédé de régénération du caoutchouc existant dans les coupons d'étoffe. — 3 avril 1871.

Les chiffons de coton, de soie et surtout de laine sur lesquels est collé du caoutchouc, sont traités par l'acide sulfurique concentré à froid. On les laisse dans des cuves en grès en contact avec l'acide pendant 3 à 4 jours, en ayant soin de soutirer l'acide sulfurique et de le verser de nouveau sur le magma de chiffons; on arrive ainsi à renouveler les contacts.

Après ce temps, il reste dans la cuve une masse qu'il suffit de laver avec une grande quantité d'eau pour isoler le caoutchouc.

L'acide sulfurique, quoique noir et épais, peut servir à traiter de nouvelles quantités de chiffons. Après 3 ou 4 opérations, il est utilisé dans la préparation des phosphates destinés à l'agriculture.

Revue des brevets anglais.

3099. HINCH. — Fabrication du fer. — 28 novembre 1870.

L'essentiel de ce procédé consiste en l'insufflation de gaz réducteurs fortement chauffés, dans les fours de fusion et à puddler. Pour l'acier, par ce procédé, il faut employer des minerais exempts de soufre et de phosphore.

22. LEVINE. — Fabrication des phosphates. — 5 janvier 1871.

On traite les os, les cendres d'os, les coprolithes, l'apatite, etc., par l'acide chlorhydrique, pour rendre soluble le phosphate de chaux.

On évapore à sec et on grille le résidu jusqu'à ce que l'acide phosphorique ou le phosphate acide de chaux réagisse sur le chlorure de calcium formé par l'acide chlorhydrique. On a ainsi du phosphate tribasique insoluble, souillé d'un peu de chlorure de calcium ou de magnésium. Par le lavage on enlève ces sels.

79. KENYON. — Production d'acides. — 12 janvier 1871.

Le brevet indique la production des acides sulfureux, sulfurique, chlorhydrique et des différents sels, à l'aide des divers résidus de la fabrication des alcalis. Pour obtenir les acides sulfureux et sulfurique on traite dans un four à brique un mélange de cendres provenant des grillages des pyrites et de résidus de soude par de l'air et de la vapeur surchauffée.

105. E. SONSTADT. — Acétate de potasse et de soude. — 14 janvier 1871.

On mélange de la sciure de bois avec une solution de sulfure de potassium ou de sodium. On évapore à sec; on carbonise le résidu à une température inférieure au rouge. On fait bouillir la masse avec un lait de chaux, jusqu'à ce qu'une prise d'essai filtrée ne contienne plus de soufre; on filtre alors le tout, on évapore le liquide à siccité et l'on torréfie légèrement le résidu. Le produit de cette opération est un acétate alcalin à peu près pur.

160. J.-C. RIDLEY. — Fabrication du fer et de l'acier.

— 2^e janvier 1871.

L'addition de plomb ou d'un sel de plomb dans l'acier ou le fer en fusion améliore le métal et facilite les opérations de purification. On

avait échoué dans des essais précédents, parce qu'on ajoutait le plomb dans le métal pas assez chaud.

204. R. POHLEN et LANGE. — Gaz d'éclairage. — 25 janvier 1871.

Le but de ce procédé est d'obtenir du gaz à l'aide des huiles et des hydrocarbures liquides. L'invention réside surtout dans le dispositif de la cornue.

205. R.-F. SMITH. — Préparation de l'antimoine. — 6 février 1871.

Le minerai finement pulvérisé est traité dans des auge en bois, par de l'acide chlorhydrique chaud. On décante la solution de chlorure d'antimoine et l'on y ajoute du zinc ou du fer. On lave et sèche le précipité, puis on le fond en lingots.

324. T. ROWAN. — Substance colorante pour peinture.

— 8 février 1871.

Le carbonate ou le chlorure de manganèse, soumis à des températures diverses, peuvent fournir des couleurs pour la peinture en bâtiment. On utilise les résidus de la fabrication du chlore, qu'on transforme par précipitation en carbonate.

Le carbonate de manganèse chauffé à l'abri de l'air donne une belle poudre verte très-propre à la peinture. A l'air libre, on obtient du brun ou du noir pur, suivant la température à laquelle on chauffe. Pour le brun et le noir, on peut calciner directement le chlorure de manganèse.

334. P. HOLLAND. — Violet d'aniline. — 9 février 1871.

On chauffe environ 3 heures à 128-130° en vase clos de la rosaniline avec de l'esprit de bois, de l'acide sulfurique et de l'iodure ou bromure de potassium (ou sodium). Ensuite on ajoute au mélange de la soude caustique et on réchauffe à 100°. — On distille l'excès d'esprit de bois, on lave à l'eau, puis on traite par un acide.

656. H. GRÄKEN. — Raffinerie. — 11 mars 1871.

Avant de soumettre le sucre au raffinage on le débarrasse des mélasses. Pour cela on mélange le sucre brut avec du sirop (50°B.), puis on place ce mélange sur des vases à double fond où l'on peut faire une aspiration ; le fond sur lequel est placé le tout est percé de petits trous par lesquels s'écoule le sirop chargé de mélasses.

785. T. ROWAN. — Extraction du soufre des marcs de soude.

— 22 mars 1871.

Les résidus de la fabrication de la soude sont traités par l'acide chlorhydrique. L'acide sulfhydrique qui se dégage passe dans une solution métallique appropriée. Par le grillage les sulfures ainsi obtenus donnent de l'acide sulfureux.

845. A. CROLL. — Extraction de l'ammoniaque des eaux ammoniacales.

— 29 mars 1871.

On fait passer dans les eaux chargées d'ammoniaque un courant d'air chaud ou de vapeur surchauffée qu'on dirige ensuite dans un acide.

873. ABEL. — Purification de la glycérine. — 1^{er} avril 1871.

Le moyen indiqué consiste à purifier la glycérine par cristallisation. Cette cristallisation a déjà lieu à 6° centigrades.

1077. J.-W. DOBLE. — Extraction de l'argent. — 24 avril 1871.

Les minerais bocardés et lavés, puis mélangés de sel marin, sont grillés ; après le grillage on procède à l'amalgamation suivant les procédés ordinaires. Les résidus des minerais d'où l'on a extrait l'argent sont traités par l'acide carbonique dans des chambres closes. Il se forme ainsi du carbonate de soude qu'on sépare par lixiviation, puis par concentration des liqueurs.

L'acide carbonique est produit par des fours à chaux. La chaux formée, après avoir été éteinte, sert à absorber le chlore qui se dégage pendant le grillage. On obtient ainsi du chlorure de chaux.

Suivant la nature des minerais d'argent on change légèrement le procédé.

1084. IRVINE et JOHNSON. — Préparation des phosphates.

— 24 avril 1871.

Les produits contenant de l'acide phosphorique sont dissous dans l'acide chlorhydrique, puis on concentre la solution, ou bien on la traite par l'acide sulfurique.

1124. J.-N. LAMBERT. — Pierre lithographique artificielle.

— 27 avril 1871.

Sur un bloc de bois, bien dressé, on met un enduit formé de gélatine, silicate de soude et bichromate de potasse ; on fait sécher au soleil.

L'encre employée pour ce genre de lithographie consiste en une solution de gélatine ou d'albumine dans une solution concentrée de bichromate de potasse, à laquelle on ajoute une substance colorante quelconque.

1179. T. SCHWARTZ. — Fabrication du vinaigre de bois. — 2 mai 1871.

L'auteur propose de dessécher le bois à 120° pour enlever la majeure partie de l'eau, avant de le soumettre à la distillation.

1186. J.-F. CREASE. — Vernis pour surfaces métalliques.

— 3 mai 1871.

On mélange, en les broyant ensemble, du ciment de Portland et du phénol contenant des homologues supérieurs (crésylol, xylénol, etc.). Ce vernis ainsi obtenu s'applique très-bien sur les métaux.

1208. J. WRIGHT. — Imperméabilisation des étoffes. — 4 mai 1871.

On recouvre les tissus à imperméabiliser d'un mélange de térébenthine, d'huile de ricin, d'une solution alcoolique de laque et de glycérine.

1211. A. P. VASSARD. — Traitement des eaux d'égout et des liqueurs ammoniacales pour obtenir des engrais. — 4 mai 1871.

Les eaux d'égout ou les liqueurs ammoniacales sont traitées séparément par une dissolution de superphosphate de chaux et de phosphate de soude d'abord, puis par une solution de sulfate de magnésie et de sulfate d'alumine avec un peu de sulfate d'ammoniaque. On peut aussi ajouter de la chaux.

1215. E.-H. PRENTICE. — Préparation d'engrais phosphatés.

— 5 mai 1871.

Ce brevet indique comme moyen d'utiliser les eaux perdues dans la fabrication de l'alun, qui contiennent de l'acide sulfurique et de l'acide phosphorique, ou tout autre liquide renfermant ces deux acides, l'addition d'une quantité suffisante de carbonate de chaux pour saturer l'acide sulfurique et former avec l'acide phosphorique un biphosphate de chaux. Le précipité de sulfate et de biphosphate de chaux séché peut être employé directement comme engrais, ou converti en superphosphate par une nouvelle addition d'acide sulfurique.

1235. DUNCAN et J. STENHOUSE. — Fabrication du sucre et traitement des solutions sucrées. — 6 mai 1871.

Ce brevet a pour objet la séparation du fer que peuvent renfermer le sucre ou les solutions sucrées. Le sucre en solution aqueuse, qu'on neutralise au préalable par le carbonate de chaux si elle est acide, est traité par les sulfures ou les sulfhydrates de strontium, de calcium ou de magnésium employés séparément ou mélangés. On emploie la quantité de ces réactifs juste nécessaire pour précipiter exactement le fer contenu dans le sucre ou les sirops qu'il faut purifier.

1243. H. CHANCE. — Concentration de l'acide sulfurique. •
— 8 mai 1871.

Le brevet consiste en un appareil spécial : dans un four légèrement incliné, se trouve disposée une série de cornues, reliées les unes aux autres. La cornue qui est à l'extrémité supérieure du fourneau reçoit l'acide le moins concentré ; après une certaine concentration l'acide passe dans la cornue suivante et ainsi de suite. La cornue qui se trouve au bas du four est à la température la plus élevée.

1298. W.-H. BALMAIN. — Préparation de la soude pure et de ses sels.
— 13 mai 1871.

Le bicarbonate de soude étant presque insoluble dans une solution saturée de sel ou de sulfate de soude, peut être purifié par un simple lavage à l'eau. Ce procédé permet de l'obtenir exempt de chlorure et de sulfate, et par suite de préparer les autres sels de soude et l'alcali caustique dans un grand état de pureté.

1305. E. KERNES. — Traitement des pyrites pour la préparation du sulfate de soude et du chlore.

On moule en briquettes une pâte formée de pyrites, de sel marin, d'oxyde de fer et d'eau. Ces briquettes sont disposées dans un fourneau dans lequel l'air arrive librement et chauffées jusqu'à ce qu'une réaction se produise. A ce moment on ferme l'ouverture de sortie du gaz, auquel on ouvre une autre issue par laquelle on le conduit dans un appareil pour la fabrication du chlorure de chaux. Le chlore gazeux se dégage, tandis qu'on obtient comme résidu du sulfate de soude et de l'oxyde de fer.

TABLE ALPHABÉTIQUE DES AUTEURS

(TOME SEIZIÈME, NOUV. SÉRIE, 2^e SEMESTRE 1871)

A

ABEL. Purific. de la glycérine, 390.
 ABELJANZ. Ether bichloré, 379.
 ACKNEY. Fer et acier, 192.
 ADOR (E.). Acide muconique, 305. —
 Acide thiohydrobenzoïque, 338.
 ADOR (E.) et V. MEYER. Transform. de
 l'acide bromo-benzoïque en acide iso-
 phthalique, 134.
 ALLEN (H.). Emploi du ferricyanure de
 potassium en analyse, 93.
 ALSBERG (L.). *Voy.* H. HUEBNER.
 AMATO. *Voy.* CAMPISI.
 ANDREWS. Couleur de l'iode et du brome,
 228.
 ANGERSTEIN (Ed.). Acides bromo- et di-
 bromo-benzoïque, 135.
 ANGSTRÖM (J.-A.). Spectres des gaz sim-
 ples, 228.
 ARMSTRONG. Formation des acides sulfo-
 conjugués, 126.
 ASCHER (M.x). Acide dioxybenzoïque,
 336.
 ASCHER (M.) et V. MEYER. Acide phé-
 nylsulfureux, 127.
 ATCHERLEY. Thymométhol trinitré, 337.
 AUBERTIN. Nitrification de l'ammonia-
 que, 385. — Production du chlore,
 386. — Oxydation par Cr^{2+} , 386.
 AUNIER. Soude, 387.

B

BAEYER (Ad.). Matières colorantes nou-
 velles, 184, 377.
 BALLO. Naphtaline brute, 384.
 BALMAIN (W.-H.). Soude pure, 392.
 BARBAGLIA (G.-A.). Buxine, 348.

BARTH (L.). Transform. de l'acide ox-
 benzoïque en acide protocatéchique,
 329.
 BARTH (L.) et SENHOFER. Acide dioxy-
 benzoïque, 334.
 BASAROW. Constitution de l'acide cya-
 nique, 99.
 BATTERSHALL (J.). Aldéhyde naphtoi-
 que, 337.
 BAUDRIMONT (E.). Décomposition du chlo-
 rate de potasse, 238.
 BAUER (A.). Alliages, 78.
 BAYER (C.-J.). Indium, 88.
 BÉCHAMP (A.). Incinération des mat. vé-
 gétales, 262.
 BEILSTEIN (F.) et A. KUHLBERG. Nitrona-
 phthalines, 150.
 BENDER (C.). Acide acétone-sulfureux,
 106.
 BERTHELOT. Recherches thermochimi-
 ques sur le cyanogène, 220. — Forma-
 tion des composés organiques qui dé-
 rivent de l'acide azotique, 223. — Car-
 bone, 237. — Réactif de l'alcool, 265.
 BINGHAM (J.-E.). Etamage, 189.
 BIRNBAUM (C.). Action de SO^2 sur PtCl_4 ,
 82.
 BISCHOFF (C.). Argiles réfractaires, 366.
 BLUDUCHO (J.). Iodure de méthylène, 285.
 BOLLAS (Th.) et Ch.-E. GROVES. Tétra-
 bromure de carbone, 282.
 BORGMANN (E.). *Voy.* C. GRAEBE.
 BOUCHARDAT (G.). Présence du sucre de
 lait dans un suc végétal, 7, 36. —
 Transformation des glucoses en al-
 cools monoatomiques et hexatomiques,
 7, 38.
 BOURGOIN (Edme). Cathartine, 58.
 BRESCIUS (E.). Hydrate ferrique, 247.
 BRÜHL (J.-W.). Dérivés de la pipéridine,
 305.
 BUCHANAN. Préparation du sel marin, 191.
 BUNGE (N.). Action de l'eau régale sur
 les hydrocarbures, 149.
 BURNSIDE (W.). *Voy.* MATTHIASSEN.
 BUTLEROW (A.). Propriétés du triméthyl-
 carbinol, 302.

C

- CAMPISI et AMATO. Carbamate de benzyle, 134.
 CANNIZZARO. Monobenzylurée, 133.
 CARL (F.). *Voy.* E. ERLÉNMEYER.
 CARO (H.). *Voy.* C. GRAEBE.
 CARSTANJEN (E.). Quinones du thymol, 150.
 CARSTANJEN (E.) et A. SCHERTEL. Action de l'iodure d'éthylène sur l'acétylène de cuivre, 278. — Synthèses par l'acide formique, 305. — Oxydation de l'acide naphthoïque, 338.
 CHABRIER. Acide azoteux du sol, 355.
 CHAMPION (P.). Dérivés nitrés de la dambonite et de la dambose, 301. — Dérivés de l'érythrite, 301. — Nitroglycérine, 369.
 CHANCE (H.). Concentration de l'acide sulfurique, 392.
 CHAPMAN. Enduit pour métal, 191.
 CHAPARD (F.-M.). Dosage de l'acide molybdique, 91.
 CLAUS (Ad.). Acides sulfazotés, 76. — Distillation de l'acroléine-ammoniacque, 289.
 CLERMONT (A.). Acide trichloracétique, 285.
 CLERMONT (Ph. de). Action de SO_3 sur l'acide pyruvique, 5.
 CLÈVE (P.-F.). Bases ammoniacales du platine, 203.
 CORNU. Viscosité comme caractère physique, 8.
 CRAFTS (J.-M.) et R.-D. SILVA. Préparation et propriétés de l'oxyde de triéthylphosphine, 43.
 CREASE (J.-F.). Vernis pour métaux, 391.
 CROLL (A.). Extraction de l'ammoniacque, 390.

D

- DALE (R.-S.). *Voy.* C. SCHORLEMMER.
 DALZIEL (J.) et E. THORPE. Bichlorure de soufre, 234.
 DEACON. Acide sulfurique, 190.
 DEHÉRAIN (P.-P.). Absorption de l'azote par les plantes, 2.
 DELDEVEZ. Élimination de la levûre des tonneaux, 371.
 DITTE (A.). Chaleur de combustion du zinc, etc., 61. — Influence de la calcination sur les propriétés thermochimiques, 225. — Influence de la cristallisation, 227. — Spectres des métalloïdes, 229.

- DOBLE (J.-W.). Extraction de l'argent, 390.
 DOGIEL (J.). *Voy.* H. HUPPERT.
 DORP (W.-A. van). *Voy.* C. LIEBERMANN.
 DRECHSEL (E.). Combinaisons sulfurées, 238.
 DUCLAUX (E.). Dosage du cuivre dans le cacao, 33.
 DUNCAN et J. STENHOUSE. Fabrication du sucre, 392.
 DUQUESNEL. Aconitine cristallisée, 342. — *Voy.* GRÉHANT.
 DUREAU (B.). Epuration des sirops, 371.

E

- EGHIS (A.). Action de l'amalgame de sodium sur l'éther oxalique, 293.
 EKIN (Ch.). Origine des nitrates dans les eaux potables, 72.
 EMSDEN (E. van). *Voy.* E. MULDER.
 ENGELHARDT (A.) et P. LATSCHINOW. Combinaisons aromatiques, 323.
 ENGLER (C.). Bromobenzonitrile, 328.
 ERK (C.). Métaux de la célite, 84.
 ERLÉNMEYER (E.). Acide sarcolactique, 173.
 ERLÉNMEYER (E.) et F. CARL. Formation de l'acide méthylséthionique, 105.
 ERMOLAIEV. Amylène, 301.
 ERNST (Fr.) et C. ZWENGER. Ethers galiques, 139.

F

- FAURE. Extrait de garance, 386. — Régénération du caoutchouc, 387.
 FAUST (A.). Chloronitrophénol, 317. — Acide frangulique, 338.
 FISCHER (E.). *Voy.* L. GLUTZ.
 FITTIG (R.). Basicité des acides gluconique et lactonique, 120.
 FITTIG (R.) et Th. MACALPINE. Acide éthylène-protocatéchique, 332.
 FITTIG (R.) et Ira REMSEN. Acide pipéronylique et aldéhyde protocatéchique, 331.
 FITZ (A.). Huile de pépins de raisins, 307.
 FOLLENIUS (O.). *Voy.* C. TUCHSCHMID.
 FRANZ (Benno). Tungstate de soude, 358.
 FRESSENIUS (H.). Acide rosolique, 375.
 FRESSENIUS (R.). Dosage de H_2S , 91.
 FRIEDEL (C.). Hexabromure et hexachlorure de silicium, 244.
 FRIEDEL (C.) et R.-D. SILVA. Action du chlore sur le chlorure d'isopropyle, 3.
 FRISWELL (R.-J.). Seldouble de thallium, 87.

G

GALLETLY. Préparation de H_2S , 234. — Paraffine, 309.
 GERKEN (H.). Raffinerie, 389.
 GERLAND (B.-W.). Action de SO_2 sur les phosphates, etc., 235.
 GEROMONT (F.). Constitution des combinaisons allyliques, 113.
 GEUTHER (A.). Acide éthyldiacétique et ses dérivés, 107.
 GEUTHER (A.) et A. MICHAELIS. Oxychlorure de phosphore, 231, 233.
 GIBBS (W.). Azotites d'iridium, 82. — Combinaisons hexatomiques du cobalt, 252.
 GINTL (W.-F.). Emploi du cyanure rouge en photographie, 359.
 GIRARD (A.). Bornésite, 308.
 GIRARD (Ch.) et G. de LAIRE. Sur les phénols, 55.
 GLADSTONE et TRIBE. Dynamique chimique, 217.
 GLUTZ (L.) et E. FISCHER. Chloracétone et cyanacétone, 298.
 GRAEBE (C.). Pyrène, 157.
 GRAEBE (C.) et E. BORGMANN. Eugénol, 144.
 GRAEBE (C.) et H. CARO. Acridine, 161.
 GRÉHANT et DUQUESNEL. Action physiologique de l'aconitine, 352.
 GRIESS (P.). Acides iodobenzoïques, 137. — Phénylène-diamine, 315.
 GRIMAU (Ed.). Bromophénate d'éthyle, 7. — Chlorure de tolylène, 198.
 GRIMAU (Ed.) et G. VOGT. Acide parabanique, 3.
 GROTHE (H.). Impression de l'alizarine artificielle, 381.
 GROVES (Ch.-E.). Voy. Th. BOLLAS.
 GRUNZWEIG (C.). Acides butyriques, 117.
 GUSTAVSON (G.). Oxychlorure de phosphore, 231.
 GUYOT (P.). Iodochromate de potassium, 248.

H

HABERMANN (J.). Voy. H. HLASIWETZ.
 HAGER (H.). Dosage de l'acide azotique à l'état d'ammoniaque, 91. — Recherche de l'acide tartrique dans l'acide citrique, 370.
 HAHN (H.-C.). Mordant alumineux, 183.
 HARTMANN (C.). Noir d'aniline, 382.
 HASENBACH (C.-W.). Acides azoteux et hypoazotique, 230.
 HAUENSCHILD. Durcissement des chaux magnésiennes, 364.
 HAUTEFEUILLE (P.). Voy. L. TROOST.

HEINTZ (W.). Acide diéthylidène-lactamidique, 299.
 HEINTZE (J.). Combinaisons du chrome, 248.
 HENRY (L.). Ethers des alcools et acides polyatomiques, 101. — Synthèse de l'acide oxalorique, 270. — Combinaisons propyléniques, 294. — Dérivés de la glycérine, 295.
 HERMANN (R.). Niobium et ilménium, 256.
 HESSE (O.). Alcaloïdes de l'opium, 344. — Ecorces de quinquinas, 373.
 HEYS (Z.). Hexachlorure de benzène, 309.
 HINDE. Fabrication du fer, 388.
 HLASIWETZ (H.). Basicité des acides gluconique et lactonique, 120. — Ômbelliférone, 146.
 HLASIWETZ (H.) et J. HABERMANN. Matières albuminoïdes, 348.
 HOCH (K.) et H. KOLBE. Dérivés du chlorure de carbone, 281.
 HOFFMEISTER (W.). Oxydes de phényle et de diphenyle, 313.
 HOFMANN (A.-W.). Phosphines, 102. — Bases éthyléniques, 278.
 HOLLAND (P.). Violet d'aniline, 389.
 HORSIN-DEON (P.). Combinaisons du sucre avec la chaux, 1, 26.
 HOUSTON (E.). Changements de couleur produits par la chaleur, 228.
 HOYLE (N.-J.). Métal pour coussinet, 190.
 HUEBNER (H.) et L. ALSBERG. Chlorure bromophényle-sulfureux, 128.
 HUEBNER (H.) et C. MUELLER. Dichlorhydrine, 111. — Glycérine et composés allyliques, 291.
 HUEBNER (H.) et J. POST. Acides crésyle-sulfureux, 130.
 HUEBNER (H.) et N. M. TERRY. Acide bromocrésyle-sulfureux α , 129.
 HUEFNER (G.). Emploi de l'hypobromite de soude comme réactif, 94.
 HUGGINS (W.). Spectroscope enregistreur, 98.
 HUNTER (J.). Absorption des gaz par le charbon, 73.
 HUPPERT (H.) et J. DOGIEL. Biuret, 100.

I, J

IRVINE. Phosphates, 388.
 IRVINE et JOHNSON. Phosphates, 390.
 JACOBSEN (O.). Essence de géranium, 164.
 JAZUKOWITSCH (M.). Produit de décomposition de l'acide chlorométhylsulfureux, 104.

JOERGENSEN. Periodures inorganiques, 73. — Periodures organiques, 169.
JOHNSON. Blanchiment, 192.
— Voy. IRVINE.

K

KACHLER (J.). Dérivés camphoriques, 339.
KAGENBUSCH. Séparation des métaux de leurs silicates, 192.
KEKULÉ (A.). Produits de distillation de l'alcool brut, 273.
KEKULÉ (A.) et Th. ZINCKE. Modifications polymères de l'aldéhyde, 274.
KEMPF (Th.) et H. KOLBE. Electrollyse de l'acétate de potasse, 272.
KENYON. Production d'acides, 388.
KIRKMANN. Eaux d'égout, 190.
KIRPITSCHOW. Dosage volumétrique du cuivre dans le lait, 93.
KNAPP (C.). Dosage de l'acide carbonique dans les eaux, 89.
KOEHLER et SCHIMPF. Action du phosphore sur l'essence de térébenthine aérée, 169.
KOELLE (R.). Acide méthylprotocatéchine, 330.
KOENIGS (E.). Soude et chlore, 392.
KOLBE (H.). Voy. K. HOCH.
KOLBE (H.). Voy. Th. KEMPF.
KONINCK (L.-L. de). Acides phlorétique et sulfohydrocinnamique, 147.
KONINCK (L.-L. de) et Paul MARQUART. Bryonidine, 4, 42.
KRAEMER (G.) et A. PINNER. Produits de distillation de l'alcool brut, 274. — Chloral crotonique, 287.
KRAUT (C.). Décomposition du trichlorure de phosphore par l'eau, 71.
KRAUT (C.) et O. POPP. Amalgame de potassium et de sodium, 237.
KREUSLER (U.). Voy. H. RITTHAUSEN.
KRIWANECK. Allumettes suédoises, 370.
KUHLEBERG (A.). Voy. BEILSTEIN.
KURBATOW (A.). Encens, 351.

L

LADENBURG (A.). Dérivés de l'éther silicique, 276.
LAIRE (G. de). Voy. Ch. GIRARD.
LALANDE (Félix de). Voy. P. SCHUTZENBERGER.
LAMBERT (J.-N.). Pierre lithographique artificielle, 391.
LANE. Voy. R. PORTER.

LARKIN et WHITE. Préparation du chlore, 191.
LATSCHINOW (P.). Voy. A. ENGELHARDT.
LEE (R.-H.). Poids atomiques du cobalt et du nickel, 253.
LEIST (A.). Sulfates de bismuth, 252.
LEMOINE (G.). Transformations allotropiques du phosphore, 6; 8.
LEROUX. Voy. SCHLOER.
LEUBE (G.). Essai du phénol, 368.
LIEBEN (Ad.) et A. ROSSI. Alcool butylique normal, 115.
LIEBERMANN (C.). Chrysène, 158.
LIEBERMANN (C.) et W.-A. van DORP. Matière colorante de la cochenille, 376.
LINNEMANN (Ed.) et V. de ZOTTA. Transformation de l'acétone en acide lactique, 292.
LOEW (O.). Dérivés de l'albumine, 170.
LONGUININE (W.). Action de Na sur les monobromotoluènes, 131.
LUDWIG (H.). Densités des éléments et de leurs oxydes, 62.
LUNGE (G.). Baryte et sulfure de baryum, 357.
LWOW (M.). Quintanes, C_5H_{12} , 300.

M

MACALPINE (Th.). Voy. R. FITTIG.
MAERKER (M.). Voy. SCHOLZE.
MALY (Rich.). Créatinine de l'urine, 352.
MARIGNAC. Influence de la calcination sur les propriétés thermochimiques des oxydes, 227.
MARQUART (Paul). Voy. L.-L. de KONINCK.
MATTHIESSEN (A.) et W. BURNSIDE. Action de $ZnCl_2$ sur la codéine, 168.
MAUMENÉ. Oxyde de fer et chlorure cuivreux, 25.
MAYRHOFER (J.). Action de l'acide chlorhydrique sur l'acide arsénique, 71.
MENICK. Dosage électrochimique des métaux, 262.
MERCADANTE (M.). Action de HBr sur l'acide citrique, 304.
MEUNIER (Ch.). Voy. A. SCHEURER-KESTNER.
MEYER (A.-H.). Bétaine phosphorée, 272.
MEYER (V.). Voy. E. ADOR.
— Voy. M. ASCHER.
MICHAELIS (A.). Sulfobromure de phosphore, 233.
— Voy. A. GEUTHER.
MILLS (J.). Nitration du chloroforme, 271.
MIZERSKI (C.). Action de IH sur l'acide hydrophtalique, 141.
MOULINS (J. de). Acide ferrique, 246.

NOORE (G.-E.). Electrolyse des dérivés de substitution de l'acide acétique, 105.
 MUCK (F.). Mode de formation de l'acide trithionique, 77.
 MUELLER (A.). Conservation du bois, 369.
 MUELLER (C.). *Voy. HUEBNER.*
 MUELLER (K.-C.-G.). Acide β -parabromocrésylsulfureux, 321. — Action de PCl_5 sur l'acide bromobenzoïque, 322.
 MUELLER (M.). Sulfures d'éthyle, 280.
 MUENDER (G.) et B. TOLLENS. Dichlorhydrine, 111.
 MULDER (E.). Allantoïne et dérivés, 267.
 MULDER (E.) et E. van EMBDEN. Recherches électrothermochimiques, 216.
 MUNROE. Dosage de l'acide phosphorique, 90.
 MYERS (J.). Décomposition de H_2S , 235.

N. ●

NAHAPETIAN (A.). Triéthylcarbinol, 303.
 NAUMANN (Alex.). Volatilisation des corps solides, 214. — Dissociation du carbonate d'ammonium, 215.
 NENKI (M.). Groupe urique, 266.
 NEUBAUER. Dosage du tannin dans les écorces, 180.
 NEUMANN (Th.). Matières explosives, 369.
 NEWTON (E.). Extrait de houblon, 368.
 OPPENHEIM (A.). Combinaisons allyliques, 292.

P

PARNELL (W.). Dosage de l'acide phosphorique, 90.
 PATERNO (K.) et G. PISATI. Action de PCl_5 sur la dichloraldéhyde, 284.
 PERKIN (W.-H.). Dérivés de l'anthracène, 154. — Alizarine, 188.
 PETERSEN (Th.). Alizarine et naphazarine, 155.
 PETIT. Esérine, 168.
 PLANKUCH (F.). Sulfoforme et cyanoforme, 271. — Hydrocarbures, 314.
 PIERRE (Is.) et PUCHOT. Chlorures de propyle et de butyle, 114.
 PIESSE (E.). *Voy. WRIGHT.*
 PINNER (A.). *Voy. G. KRAEMER.*
 PISATI (G.). *Voy. E. PATERNO.*
 PONOMAREFF. *Voy. J. WISLICIENUS.*
 POPOFF (A.). Oxydation des acétones, 297.

POPP (O.). Excréments de chauve-souris, 173.
 POPP (O.). *Voy. C. KRAUT.*
 PARTER (R.) et LANE. Gaz d'éclairage, 389.
 POST (J.). *Voy. HUEBNER.*
 PRENTICE (E.-H.). Engrais phosphatés, 391.
 PRIANICHNIKOW (J.). Diméthylpseudopropylcarbinol, 303.
 PUCHOT. *Voy. Is. PIERRE.*
 PUSCHER (C.). Enduit noir pour métaux, 357. — Coloration du bois, 373.

R

REIM (Fr.). Hématoxyline, 166.
 REIMANN. Fixage des couleurs d'aniline sur coton, 384.
 REMSEN (Ira.). Acide parasulfobenzoïque, 137. — Oxydation des acides crésylsulfureux, 323. Action de la potasse sur l'acide sulfobenzoïque, 327. — Acides sulfosalicyliques, 333.
 — *Voy. R. FITTIG.*
 REYNOLDS (Em.). Action de l'aldéhyde sur les urées primaires, 265.
 RHEINECK (H.). Sulfates doubles, 240.
 RIBAN. Polymères de l'essence de térébenthine, 6.
 RICHTER (V. de). Dérivés de la benzine, 121.
 RIDLEY (J.-C.). Fer et acier, 388.
 RINNE (A.) et B. TOLLENS. Cyanure d'allyle, 110. — Oxydation de l'alcool allylique, 112.
 RITTER (K.). Transformation des matières albuminoïdes en urée, 4, 32.
 RITTHAUSEN (H.) et U. KREUSLER. Décomposition des matières protéiques, 171.
 ROEMER (P.). *Voy. Ad. STRECKER.*
 ROSE (H.). Acides sulfoconjugués de la benzine, 310.
 ROSSI (A.). *Voy. Ad. LIEBEN.*
 ROMAN (T.). Couleur pour peinture, 389. — Soufre des marcs de soude, 390.
 RUDNEW (W.). Dinitraniline, 128.

S

SABANEJEW (A.). Action de l'eau sur SbCl_3 , 79.
 SACC. Formation de l'acide gallique, 141.
 SADTLER (P.). Azotite cobaltico-potassique, 81.

- SALET (G.). Recherches spectroscopiques, 195.
- SALKOWSKI (H.). Acide chrysanique, 326.
- SARNOW (C.). Acide monochlorocrotonique, 289.
- SAVALLE. Levûres, 385.
- SAYTZEFF (ALEX.). Transformation de l'acide succinique en alcool diatomique, 304.
- SCHAAER (Ed.). Conservation du houblon, 368.
- SCHAEFER (Th.). Séparation de la magnésie et des alcalis, 259.
- SCHERTEL (A.). *Voy.* CARSTANJEN.
- SCHUEER-KESTNER (A.) et CH. MEUNIER. Chaleur de combustion des houilles, 1, 21.
- SCHIFF (H.). Analyses quantitatives par le spectroscope, 97. — Esculine, 145. — Acide tannique et dérivés, 198. — Analyse organique, 263.
- SCHIMPF. *Voy.* KACHLER.
- SCHLOER et LEROUX. Colochothar, 365.
- SCHMIDT (E.). Action de COCl_2 sur les amides, 100.
- SCHORLEMMER (C.) et R. S. DALE. Aurine, 374.
- SCHOTT (FRED.). Ciment de Scott, 360. — Gypse brûlé, 364.
- SCHREDER (J.). Acide oxypicrique, 318.
- SCHREINER (Ph.). Mélolonthine, 353.
- SCHROEDER (Ad.). Aldéhyde valérique, 117.
- SCHULZE. Oxydation du carbone à l'état d'acide mellique, 291.
- SCHULZE (E.) et M. MAERKER. Dosage de CO_2 , 90.
- SCHUTZENBERGER (PAUL) et FÉLIX DE LANDE. Teinture en indigo, 182.
- SCHWARTZ (T.). Vinaigre de bois, 391.
- SCHWANZER (A.). Dosage de Fe_2O_3 , 260.
- SCHWEITZER (P.). Réduction de SO_3 , 76.
- SENHOFER (C.). *Voy.* L. BARTH.
- SESTINI (F.). Pouvoir absorbant du phosphore rouge, 235.
- SIEMENS (C. W.). Fer et acier, 191.
- SILVA (R. D.). *Voy.* J. M. CRAFTS. — *Voy.* CH. FRIEDEL.
- SIMPSON (Wharton). Action de la lumière sur le caoutchouc, 181.
- SINTENIS (Fr.). Ethers benzyliques, 320.
- SKEY (W.). Amalgamation de l'or, 177. — Réduction des métaux par les sulfures, 177.
- SMITH (R. F.). Préparation de l'antimoine, 389.
- SMITH (LAWRENCE). Dosage des alcalis dans les silicates, 92.
- SMITH (WATSON). Isodinaphtyle, 338.
- SMITH. *Voy.* TESCHEMACHER.
- SONSTADT (E.). Acétates alcalins, 388.
- SPENCE (P.). Bleu de Prusse, 192.
- SPERGATIS (H.). Résine fossile, 351.
- SPRINGMUEHL (FERD.). Teinture du papier et du cuir, 384.
- STAEDEL (W.). Action du chlore sur le chlorure d'éthyle, 106.
- STAMMER (C.). Dosage de CO_2 dans la fabrication du sucre, 372.
- STEIN (W.). Outremer, 178.
- STENHOUSE (J.). Amides de l'orcine, 138. — *Voy.* DUNCAN.
- STINGL (JOHN). Purification des eaux, 372.
- STRECKER (Ad.) et P. ROEMER. Combinaisons diazoïques, 316. — Dérivé de la strychnine, 344.
- SWAN. Emploi du permanganate de potasse en photographie, 360.
- T
- TAMM (H.). Dosage du zinc, 261. — Précipitant du cuivre, 262.
- TERRY (N. M.). *Voy.* HUEBNER.
- TESCHEMACHER et SMITH. Dosage du soufre, 259.
- TESSÉ DU MOTAY. Nitrification de l'ammoniaque, 385. — Fabrication du chlore, 386.
- THOMSEN (J.). Thermochimie, 63, 67.
- THORPE (E.). Sulfochlorure de phosphore, 234. — Oxychlorure de chrome, 234. — *Voy.* J. DALZIEL.
- TOCZINSKI (F.). Platinocyanures et tartrates de glucinium, 254.
- TOEPLER. Lavage de la laine, 190.
- TOLLENS (B.). Dosage du chlore, etc., 93. — Transformation de l'alcool allylique en alcool propylique, 112. — Propriétés physiques de l'alcool allylique, 113.
- TOLLENS (B.) et G. MUENDER. *Voy.* MUENDER.
- TOLLENS (B.) et A. RINNE. *Voy.* RINNE.
- TRIBE. *Voy.* GLADSTONE.
- TROOST (L.) et P. HAUTEFEUILLE. Recherches thermochimiques sur l'acide azotique, etc., 218. — Spectres du carbone, etc., 229. — Volatilisation apparente du silicium, 240.
- TUCHSCHMID (C.). Influence de la température sur le pouvoir rotatoire, 69. — Dosage de la soude libre, 261.
- TUCHSCHMID (C.) et O. FOLLENIUS. Solubilité du sulfure de carbone dans l'alcool, 98.
- U, V
- URECH (F.). Cyanhydrique de l'acétone, 290.
- VASSARD (A. P.). Eaux d'égout, 391.

VIERORDT (C.). Analyses quantitatives par le spectroscope, 96.
 VOELKER. Principes qui se perdent par le drainage, 354.
 VOST (G.). *Voy.* ED. GRIMAUD.

W

WALLACH (O.). Action du chloral sur l'aniline, 311.
 WALZ (J.). Réduction de SO_4H_2 , 75.
 WARRINGTON (R.). Cendre d'os, 72.
 WARTHA. Recherche du soufre dans le gaz d'éclairage, 260.
 WEBER (R.). Combinaison d'acide sulfurique et d'acide azotique, 70.
 WEDDIGE (A.). Action de SHK sur le chlorure de benzoyle, 329.
 WEIDL (H.). Base retirée de l'extrait de viande, 173.
 WEITH. Cyanhydrate de strychnine, 344.
 WERIGO (A.). Action du perbromure de phosphore sur l'azoxybenzide, 126.
 WESELSKY (P.). Combinaisons azoïques de la résorcine, 186.
 WEYDE (VAN DER). Essai du pétrole, 369.
 WHITE. *Voy.* LARKIN.
 WILLIAMS (R.-D.). Acides bromonitro-phénylsulfureux, 311.
 WILLIAMS (W.-M.). Acier brûlé, 176.
 WISLICIENUS (J.) et PONOMAREFF. Action des métaux sur l'iode d'acétyl-, 286.
 WOELZ (Ad.). Acide dibromophénylsulfureux, 312.

WOLTERS (W.). Chlorure d'éthyle monochloré, 278.
 WREDEN (FEL.). Acide camphorique, 154.
 WRIGHT (A.). Densité de HBr et HI, 75.
 — Action de HBr sur la codéine, 343.
 WRIGHT (J.). Imperméabilisation des étoffes, 391.
 WRIGHT et C. PIESSE. Nespéridène, 308.
 WROBLEWSKY (E.). Dibromotoluènes isomériques, 132. — Bromotoluidines, 133.

Z

ZETINOW (EM.). Orychlorure de chrome, 79. — Combinaisons de l'acétate de soude avec l'eau, 105. — Acide chromique, 250. — Chrome cristallisé, 251.
 ZINCKE (TH.). Hydrocarbures aromatiques, 141. — Benzophénone, 319.
 — *Voy.* A. KEKULÉ.
 ZORN (M.). Action des hydracides sur les bases des quinquinas, 347.
 ZOTTA (V. DE). *Voy.* ED. LINNEMANN.
 ZWENGER (CONS.). *Voy.* FR. ERNST.

Articles sans nom d'auteur.

Teinture de coton en bleu opale, 183. — Fabrication du sulfate de fer, 365. — Récipient à glace, 367. — Emploi du tannin dans le traitement du vin, 368. — Teinture des plumes, 374. — Safranine, 383.

TABLE ANALYTIQUE DES MATIÈRES

(TOME SEIZIÈME, NOUV. SÉRIE, 2^e SEMESTRE 1871)

A

- ACÉTAL. Prés. nce dans l'alcool brut, 274.
 ACÉTATES ALCAINS. Fabrication, 388.
 — de BUTYLE, 116.
 — CÉROSO-CÉRIQUE, 86.
 — de POTASSE. Electrolyse, 272.
 — de SOUDE combin. avec l'eau, 105.
 ACÉTONES. Leur oxydation, 297.
 ACÉTONE. Cyanhydrine, 290, 298. — Dérivés chlorés, 298. — Translormation en acide lactique, 292.
 ACÉTOSE-SULFITES, 106.
 ACÉTYLÈNE DE CUIVRE. Action de C^2H^2 , 278.
 ACIDES. Monochlorures des acides diatomiques, 101. — Formation des acides sulfoconjugués, 126.
 ACIDE ACÉTIQUE. Electrolyse de ses dérivés, 105; 272.
 — ACÉTOSE-SULFUREUX, 106.
 — ACRYLIQUE par oxydation de l'alcool allylique, 112.
 — ALLANIQUE, ALLANTOÏQUE et ALLANTURIQUE, 268.
 — ARSÉNIQUE. Action de HCl, 71.
 — ASPARTIQUE dérivé des matières protéiques, 171.
 — AZOTEUX. Préparation, 236. — Existence et rôle dans le sol, 355.
 — AZOTIQUE. Combinaison avec SO^3 , 70. — Jorage, 91. — Phénomènes calorifiques qui accompagnent son introduction dans les mat. organiques, 218. — Formation des composés organiques qui en dérivent, 223. — Préparation par oxydation de l'ammoniaque, 385.
 — BENZOÏQUE. Voy. ACIDES BROMO- et IODO-BENZOÏQUE, SULFOBENZOÏQUE, THIOHYDROBENZOÏQUE.
 — BENZHYDRILE-BENZOÏQUE, 141.
 — BENZOÏLE-BENZOÏQUE, 143.
 — BROMHYDRIQUE. Densité, 75.
 — ACIDE BROMOBENZOÏQUE. Transf. en acide isophtalique, 134. — Acide bibromé, 135; — bibromonitré, 136; — bibromamidé, 137. — Action de PCl^5 , 322.
 — BROMOCRÉSYLSULFUREUX α , 129; — β , 321.
 — BROMOPHÉNYLSULFUREUX (bi-), 311, 312.
 — BUTYRIQUE de diverses origines, 117.
 — CAMPHORIQUE. Préparation, 154.
 — CAMPHORONIQUE, 339.
 — CARBONIQUE. Dosage dans les eaux, 89, 90; — dans les gaz de saturation de la fabrication du sucre, 372.
 — CHLORACÉTIQUE (tri-) et ses sels, 285.
 — CHLORHYDROSULFURIQUE SO^3HCl . Réaction sur les dérivés de la benzine, 126.
 — CLOROCROTONIQUE (mono-) et dérivés, 289.
 — — (tri-), 288.
 — CHLOROMÉTHYLSULFUREUX (tri-). Produits de décomposition, 104.
 — CHROMIQUE. Préparation et densité, 250.
 — CHRYSANISIQUE. Propriétés, 325. — Constitution et formation, 326.
 — CHRYSOPHANIQUE, 59.
 — CITRIQUE. Action de HBr et de HI, 304. — Recherche de l'acide tartrique, 370.
 — CRÉSYLSULFUREUX, 129. — Acide ortho, 321. — Oxydation, 322. — Dérivés de l'acide bromé β , 321.
 — CYANACÉTIQUE. Electrolyse, 103.
 — CYANIQUE. Constitution, 99.
 — DIAZOBENZOLSULFUREUX, 317.
 — DIETHYLIDENE-LACTAMIQUE, 299.
 — DIOXYBENZOÏQUE dérivé de l'acide disulfobenzoiqne, 334. — Dérivés bromés, 335. — Note de M. Ascher sur cet acide, 336.
 — DIPHÉNYLSULFUREUX, 323. — Acide disulfureux, 324.
 — ÉRUCIQUE, 307.

ACIDE ÉTHYLDIACÉTIQUE. Préparation. Action de PCl_5 , 107.
 — ÉTHYLÈNE-PROTOCATÉCHIQUE, 332.
 — ÉTHYLPROTOCATÉCHIQUE (di-), 331.
 — FERRIQUE, 246.
 — FORMIQUE naissant, 305.
 — FRANGULIQUE, 338.
 — GALLIQUE. Formation, 141. — Relations avec le tannin, 199. *Voy.* GAL-LATE D'ÉTHYLE.
 — GLUCONIQUE. Basicité, 120.
 — GLUTAMIQUE, dérivé des matières protéiques, 171.
 — HYDROPHTAÏQUE. Action de I_2H , 141.
 — HYPOAZOTIQUE. *Voy.* OXYDE (per-) D'AZOTE.
ACIDES IODOBENZOÏQUES ISOMÉRIQUES, 137.
ACIDE IODHYDRIQUE. Densité de ses solutions, 75.
 — ISOPHTALIQUE par acide bromobenzoïque, 134.
 — LACTIQUE par acétone, 292. — Acide diéthylidène-lactamique, 299.
 — LACTONIQUE. Basicité, 120.
 — MELLIQUE par oxydation du charbon, 291.
 — MÉTHOXYBENZOÏQUE (bi-), 144.
 — MÉTHYLÈNE-PROTOCATÉCHIQUE, 332.
 — MÉTHYLSÉTHIONIQUE, 105.
 — MÉTHYLPROTOCATÉCHIQUE (di-), 330.
 — MOLYBDIQUE, dosage, 91.
 — MUCONIQUE. Dérivé bromé d'addition, 305.
 — NAPHTHOÏQUE. Oxydation de l'acide α , 338. — Aldéhyde correspondante, 337.
 — NITROPHTALIQUE (di-), 326.
 — NITROXYBENZOÏQUE (di-), 326.
 — OXALIQUE. Action sur le phénol, 378, sur le naphthol, 379.
 — OXALURIQUE. Synthèse, 270.
 — OXYBENZOÏQUE. Acide dinitré par acide chrysanthémique, 326. — Ses dérivés, 327. — Transformation en acide protocatéchique, 329. *Voy.* ACIDE DIOXYBENZOÏQUE.
 — OXYCAMPHORONIQUE, 341.
 — OXYPRICIQUE (styphnique). Identité avec la trinitrorésorcine, 318.
 — PARABANIQUE. Synthèse, 3.
 — PHÉNYLSULFUREUX. Dérivé de l'acide sulfanilique, 127. — Acide nitré, 310. — Dérivés dibromés et nitrés, 311, 312.
 — PHLORÉTIQUE. Constitution, 147.
 — PHOSPHORIQUE. Dosage, 90.
 — PIPÉRONIQUE. Synthèse. Constitution, 331.
 — PSEUDO-URIQUE sulfuré, 266.
 — PROTOCATÉCHIQUE dérivé de l'acide oxybenzoïque, 329. — Dérivés éthyliques, méthyliques, 320; — éthyléniques et méthyléniques, 331, 332.

ACIDE PYROGALLIQUE. Action de l'anhydride phthalique, etc., 184, 380.
 — PYRUVIQUE. Action de SO_3 , 5.
 — QUANTÉNTIQUE chloré, 108. — Acide non chloré, 109.
 — ROSOLIQUE. Rech. de M. H. Fresenius, 375. — Par acide oxalique et phénol, 378.
 — SARCOLACTIQUE, 173.
 — SILICOPROPIONIQUE, 276.
 — STYPHIQUE. *Voy.* AC. OXYPICRIQUE.
 — SUCCINIQUE. Transf. en alcool diatomique, 304.
 — SULFAZOTÉS. Rech. de M. Claus, 76.
 — SULFHYDRIQUE. *Voy.* HYDROGÈNE SULFURÉ.
 — SULFOBENZOÏQUE. Acide parasulfobenzoïque, 137. — Action de la potasse, 327. — Acide disulfobenzoïque et sa transformation en acide dioxibenzoïque, 334.
 — SULFOCONJUGUÉS des phénols, 8, 53. — Leur formation, 126; — de la nitrobenzine, 310.
 — SULFODICHLORANTHRACÉNIQUE, 154.
 — SULFOHYDROCINNAMIQUE, 148.
 — SULFOSALICYLIQUES isomériques, 333.
 — SULFUREUX. Réduction par les métaux, 76. — Action de PtCl_2 , 82. — Combinaison avec les phosphates, etc., 235. — Fabrication, 388.
 — SULFURIQUE. Combin. avec l'acide azotique, 70. — Réduction par l'amalgame de zinc, 75. — Préparation, 190, 388. — Concentration, 392.
 — TANNIQUE. *Voy.* TANNIN.
 — TARTRIQUE. Recherches dans l'acide citrique, 370.
 — TÉTRACRYLIQUE, 109. — Chloré, 108.
 — TÉTROLIQUE, 109.
 — THIOHYDROBENZOÏQUE. Formation, 328.
 — THYMOLSULFUREUX BROMÉ, 324.
 — TRITHIONIQUE. Formation, 77.
 — URIQUE. Dérivés (M. Nenki). Essai de synthèse; acide sulfopseudo-urique, 266. — Rech. de M. Mulder, 267.
ACIER. Acier brûlé, 176. — Fabrication, 191, 192, 388.
ACONITINE. Préparation et propriétés, 342. — Action sur l'économie, 352.
ACRIDINE. Rech. de MM. Graebe et Caro. Préparation, propriétés, sels, 161. — Dérivés nitrés, 162. — Hydracridine, 163.
ACROLEÏNE-AMMONIAQUE. Distillation sèche, 289.
ALCALIS. Dosage dans les silicates, 92. — Séparation de la magnésie, 259.
ALCALOÏDES. Periodures, 169. — Bases de l'opium (O. Hesse), 344; — leurs réactions distinctives, 347.
ALBUMINOÏDES (substances). Transf. en urée, 4, 32. — Dérivés de l'albumine

- (O. Loew), 170. — Leucine qui en dérive, 171; — acides aspartique et glutamique produits par leur décomposition, 171. — Recherches de MM. Hlasiwetz et Habermann, 348.
- ALCOOLS.** Transformation des glucoses en alcools mono- et hexatomiques, 38.
- ALCOOL.** Titrage par CS_2 , 98. — Nouveau réactif, 265. — Produits de distillation de l'alcool brut, 273, 274.
- **ALLYLIQUE.** Voy. **ALLYLIQUES** (combin.)
- **BUTYLIQUE NORMAL** et dérivés, 115.
- **HEXYLIQUE** dérivé des glucoses, 40.
- **ISOPROPYLIQUE** dérivé des glucoses, 39.
- ALDÉHYDES.** Leur action sur les urées, 265.
- ALDÉHYDE ACÉTIQUE.** Sa présence et celle de ses polymères dans l'alcool brut, 273. — Ses modifications polymériques, 274. — Action du chlore, 287. — Action de PCl_5 sur la dichloraldéhyde, 284.
- **MONOCHLORÉE**, 279.
- **NAPHTHOÏQUE**, 337.
- **PROTOCATÉCHIQUE**, 332.
- **VALÉRIQUE.** Rech. de M. Ad. Schroeder, 117. — Action du chlore, 117. — Sulfo- et sélénio-valéraldéhyde, 118. — Valéraldine, carbovaléraldine, valéraldéhyde-ammonium, 119.
- ALIZARINE.** Constitution (Petersen), 155. — Rech. de M. Perkin, 188. — Son aptitude à remplacer la garance, 189. — Impression en alizarine artificielle, 381.
- ALLANTOÏNE.** Rech. de M. Mulder. Préparation, 267. — Nitrate, 268. — Acide allanique, 268; — acide allanturique, 269; — acide allantoïque, 270. — Combin. potassique, 270.
- ALLIAGES.** Pb et Hg; Pb et Pd, etc., 79. — Alliage pour coussinet, 82.
- ALLOTROPIQUES** (transf.) du phosphore, 8.
- ALLUMETTES** suédoises, 370.
- ALLYLÈNE** DICHLORÉ, 288.
- ALLYLIQUES** (combin.). Cyanure, 110. — Transf. de l'alcool allylique en alcool propylique, 112. — Oxydation de l'alcool allylique, 112. — Point d'ébullition et densité de l'alcool allylique, 113. — Constitution des combin. allyliq. (Géromont), 113. — Alcool dérivé de la dichlorhydrine, 292. — Trichlorure, 292. — Mercurallyle, 293. — Diallyle, 293.
- AMALGAMATION.** Influence du soufre, 177.
- AMALGAMES** de K et Na, 237.
- AMIDES.** Action de COCl_2 , 100.
- **CHLOROCROTONIQUE**, 290.
- AMIDOCROMATE** DE POTASSIUM, 248.
- AMIDORCINE** (ti-), 198.
- AMIDORÉSORCINE**, etc., 318.
- AMINES.** Déterm. de l'hydrogène typique, 263.
- AMMONIAQUE.** Transf. en acide azotique, 385; — extraction des eaux ammoniacales, 390.
- AMYLÈNE.** Action de AzOCl , 150. — Amylène dérivé du diméthyléthylcarbinol, 301.
- ANHYDRIDE PHTALIQUE.** Son action sur les phénols, 377.
- ANILINE.** Action du chloral, 311. — Aniline pour noir, 382. Voy. **COLORANTES** (mat.) et **TEINTURE**.
- ANTHRACÈNE.** Dérivés; acides disulfodibromanthracéniques, 152, et disulfodichloranthracéniques, 154.
- ANTIMOÏNE.** Spectre, 229. — Extraction, 389.
- APOCODÉINE**, 168.
- ARGENT.** Alliage avec Pb, 79.
- ARGILES** réfractaires: composition, 366.
- ARSÉNIATES** et **ARSÉNITES.** Combin. avec SO_2 , 236.
- ARSENIC.** Spectre, 229.
- AURINE**, 374, 378.
- AZOÏQUES** (combin. di-). Action des sulfites, 316.
- AZORÉSORCINE** (di-), 186; — (tétra-) et dérivés, 187.
- AZORÉSORUFINE** (di-), 186; — (tétra-), 187.
- AZOTATES.** Leur origine dans les eaux, 72. — Déperdition par le drainage, 354.
- AZOTE.** Absorption par les plantes, 2. — Spectre, 229.
- AZOTITE** cobaltico-potassique, etc., 81.
- **D'IRIDIUM**, 82.
- AZOXYBENZIDE.** Action de l' Br_2 , 126.
- BARYTE.** Fabrication, 357.
- BASES ÉTHYLÉNIQUES.** Préparation, 278. — de l'EXTRAIT DE VIANDE, 173. — DU PLATINE, 203.
- BENZAMIDE.** Action de COCl_2 , 100.
- BENZINE.** Constitution de ses dérivés (V. Richter), 121. — Ses acides sulfconjugués, 310.
- BENZOATE D'ARGENT.** Action du brome, 135. — de BARYUM. Action du soufre, 314.
- BENZONITRILE** BROMÉ, 328.
- BENZOPHÉNONE** isomérique, 319.
- BENZYLTIQUES** (éthers), 320.
- BENZYLETOLUÈNE.** Oxydation, 141.
- BENZYLURÉE** (mono-), 133.
- BÉTAÏNE** PHOSPHORÉE, 272.

BISMUTH. Sulfates, 252.
BRENET. Formation, 140.
BLEU DE PRUSSE. Préparation, 192.
BOIS. Conservation, 369. — Coloration, 373.
BORÉ. Spectre, 229. — Volatilité apparente, 240.
BORNÉSITE, 308.
BRÉSILINE, 167.
BROME. Dosage, 93. — Couleur, 228. — Spectre, 229. — Extraction des résidus, 284.
BROMOBENZINE (bi-). Constitution, 122.
BROMOBENZOATE D'ÉTHYLE, 328. — Amide, 329.
BROMOCHROMATE DE POTASSIUM, 249.
BROMOCHRYSENE, 159.
BROMODIÉTHYLENE, 296.
BROMONITROBENZINE, 122.
BROMOPHÉNATE D'ÉTHYLE, 7.
BROMOPICRINE. Décomposition, 282.
BROMOTOLUÈNE. Voy. TOLUÈNE.
BROMURE D'ALLYLE. Action de HBr, 113.
 — de BUTYLE, 115.
 — de CARBONE (tétra-), 282.
 — de PHOSPHORE, 233.
 — de SILICIUM (hexa-), 244.
 — de TRIMÉTHYLENE, 114.
BRYONICINE, 4, 42.
BUTYLAMINE, 116.
BUTYLENE, 115.
BUTYLGLYCOL dérivé de l'acide succinique, 304.
BUXINE, 348.

C

CACAO. Présence du cuivre, 33.
CADMIUM. Chaleur de combustion, 61.
CAMPHORIQUES (combin.). Rech. de M. Kachler, 339.
CAOUTCHOUC. Action de la lumière, 181.
 — Enduit pour métal, 191. — Mat. sucrée dans le caoutchouc de Bornéo, 308. — Régénération, 387.
CARBONATE D'AMMONIUM. Dissociation, 215.
 — de BENZYLE, 134.
CARBONE. Absorption des gaz, 73. — Spectre, 229. — C. des météorites, 237. — C. provenant de la décomp. de CO par le fer, 238. — Oxydation : acide mellique, 291.
CARBONTÈNE du naphthol, 379.
CARNINE, 173; — combinaison, 174; — transformation en sarcine, 175.
CATHARTINE, 58.
CENDRES D'OS. Solubilité, 72.
CÉRITE. Rech. de M. Erk, 84.
CÉRIUM. Séparation, 84.
CÉRULÉINE et **CÉRULINE,** 183.
CHALEUR. Voy. THERMOCHEMIE.

CHARBON. Voy. CARBONE.
CHAUX HYDRAULIQUES. Durcissement, 364.
CHLORACÉTONES, 297.
CHLORACÉTATES (tri-), 286.
CHLORAL. Action de l'aniline, 311.
 — CROTONIQUE, 287.
CHLORALDÉHYDE (di-). Voy. ALDÉHYDE.
CHLORATE DE POTASSIUM. Décomposition, 238.
CHLORE. Dosage, 93. — Préparation, 191, 386, 392. — Spectre, 229.
CHLORHYDRINES (di-) isomériques, 111, 291. — Préparation, 296.
 — MIXTES, 295.
 — de la GLYCÉRINE, 295; — du PROPYLENE, 295.
CHLOROCHROMATE DE POTASSIUM. Action de l'ammoniaque, 248.
CHLOROFORME. Action de l'acide nitrique, 271. — Action du brome, 283.
CHLORONITROBENZINES, 123.
CHLORONITROPHÉNOI, 317.
CHLORURE D'ACÉTYLENE (tétra-), 285.
CHLORURES D'ACIDES diatomiques, 101.
CHLORURE D'ALLYLE (tri-). Action du chlore, 292.
 — D'ANTIMOINE (tri-). Action de l'eau, 79.
 — DE BENZINE (hexa-), 309.
 — DE BENZOYLE. Action de SHK, 329.
 — DE BROMOBENZOYLE, 322.
 — BROMOPHÉNYLSULFUREUX, 128.
 — DE BUTYLE, 114, 115.
 — DE CARBONE. Dérivés, 281.
 — DE CÉRIUM. Electrolyse, 87.
 — DE CHLOROCROTONYLE, 290.
 — CUIVREUX. Composition, 25.
 — D'ÉTHYLE. Action du chlore, 106, 278.
 — — chloré, 278.
 — ÉTHYLOXALIQUE, 101.
 — D'ISOPROPYLE. Action du chlore, 3.
 — DE NITROSYLE. Action sur la naphthaline; sur l'amylène, 149.
 — DE PHOSPHORE (tri-). Action de l'eau, 71. Voy. OXY- et SULFOCHLORURE.
 — DE PLATINE (per-). Action de SO₂, 82.
 — DE PROPYLE, 114.
 — DE SILICIUM. Décomposition. Sesquichlorure, 241; — protochlorure, 241; — oxychlorure, 243; — hexachlorure, 244.
 — DE SODIUM. Préparation, 191.
 — DE SOUFRE (bi-), 234.
 — DE TOLLYLENE et dérivés, 193.
CHOCOLAT. Présence du cuivre, 33.
CHROMATE D'OXYCHLORURE DE CHAUX, 79, 251.
CHROME cristallisé, 231.
CHRYSENE et dérivés, 158. — Constitution, 160.
CHRYSOPIHANINE, 60.
CHRYSOQUINONE, 159. — Chrysohydroquinone, 160. — Dérivés chlorés et nitrés, 160.

CIMENTES. Ciment de Scott, 360; — propriétés du gypse calciné, 364; — chaux hydraulique, 364.
CINCHONINE. Action des acides, 347.
COBALT. Azotites doubles, 81; — combin. hexatomiques, 252; — poids atomiques, 253.
COBALTCYANURES D'ALCALOÏDES, 253.
COCHENILLE. Voy. COLORANTES (mat.),
CODÉINE. Action de $ZnCl_2$, 168. — Action de HBr , 343.
COLCOTHAR. Fabrication, 365.
COLORANTES (mat.). Dosage par le spectroscope, 96, 97; — mat. b'euë de l'éserine, 168; — nouvelle classe de mat. colorantes, par *Ad. Bayer* (galéine, fluorescéine, phtaléines, etc.), 184, 377; — mat. dérivées de la résorcine, 186; — aurine, 374; — mat. color. de la cochenille, 376; — noir d'aniline, 382; — safranine, 383; — extrait de garance, 386; — violet d'aniline, 389; — emploi de l'oxyde et du chlorure de manganèse pour la peinture, 389.
COTON. Blanchiment, 192.
COULEURS. Changements par la chaleur, 228.
CREATININE. Extraction de l'urine, 352.
CRÉSTYLSULFITES (bromo-) α et β , 130.
CROTONITRILE (cyanure d'allyle), 110.
CRYPTOPINE, 346.
CUIVRE. Présence dans le cacao, 33; — alliage avec Zn , 79; — dosage dans le laiton, 93; — nouveau réactif, 262.
CYANACÉTONE, 290, 299.
CYANATE DE POTASSIUM. Préparation, 192.
CYANHYDRINE DE L'ACÉTONE, 290.
CYANOFORME, 271.
CYANOGENE. Recherches thermo-chimiques, 220.
CYANURE D'ALLYLE, 110.
 — DE BUTYLE, 116.
 — DE GLUCINIUM, 255.
 — ROUGE. Voy. FERRICYANURE.

DAMBOHITE et DAMBOSE. Dérivés nitrés, 301.
DENSITÉ des oxydes et de leurs éléments, 62.
DIALLYLE. Préparation, 293.
DIAZOBENZOL. Action des sulfates, 303.
DIDYME. Séparation, 84.
DIMÉTHYLE-PSEUDOPROPYLE-CARBINOL, 303.
DINAPHTYLE (iso-), 338.
DIPHÉNYLE. Préparation, 323; — dérivés, 323.

DIPHÉNYLE-MÉTHANE. Oxydation, 141.
DISSOCIATION du carbamate d'ammonium, 215.
DRAINAGE. Déperdition des azotates, 354.
DYNAMIQUE chimique (Gladstone et Tribe), 217.

E

EAU. Déterm. dans les sels, 120.
Eaux. Origine des nitrates, 72; — dosage de CO_2 , 89, 90; — purification des eaux potables, 372.
Eaux d'égouts. Utilisation, 199, 391.
ELECTROLYSE du chlorure de cérium, 87; — des produits de substitution de l'acide acétique, 105; — recherches électro-chimiques, 216; — dosage électro-chimique des métaux, 262; — électrolyse de l'acétate de potassium, 272.
ELEMENTS. Leur densité comparée à celle des oxydes, 62.
ENCENS ou OLIVAN, 351.
ENGRAIS. Eaux d'égouts, 190, 391; — engrais phosphatés, 391.
ERYTHRITE. Bromhydrate. Nitroérythrite, 301.
ESCULINE. Constitution, 145.
ESERINE. Mat. color. bleue qui en dérive, 168.
ESSENCE DE CÉRANIUM, 164.
 — D'ÉCORCES D'ORANGES. Oxydation, 308.
 — DE TÈREBENTHINE. Polymères, 6; — Action du phosphore, 169.
ETAIN. Spectre, 198, 229.
ÉTAMAGE galvanoplastique, 189.
ETHER. Recherches sur l'éther bichloré (*Abeljan*), 279.
ETHERS AZOTEUX. Constitution, 125.
 — BENZILIQUES, 320.
ETHER ÉTHYLBUTYLIQUE, 115.
 — PHÉNYLIQUE. Préparation, propriétés, 313; — dérivés nitrés et bromés, 314; — éther diphénylique et dérivés, 314.
ETHYLCARBINOL (tri-), 303.
ETHYLDIACÉTAMIDE, 110.
ETHYLÉNIQUES (bases). Préparation, 278.
ETHYLPHOSPHINE (tri-). Préparation et propriétés de son oxyde, 43.
EUGÉNATES DE MÉTHYLE ET D'ÉTHYLE. Oxydation, 144.
EUGÉNOL. Recherches de *Græbe* et *Borgemann*, 144.
EXCRÈMENTS de chauve-souris, 173.
EXPLOSIVES (mat.). Précautions à prendre, 369.
EXTRAIT DE VIANDE. Base qu'elle renferme, 173.

F

FER. Fer brûlé, 176; — fabrication, 191, 192, 388; — dosage volumétrique, 260.
FERRICYANURE DE POTASSIUM. Emploi dans l'analyse, 93; — en photographie, 359.
FLUOR. Spectre, 229.
FLUORESCÉINE et FLUORESCINE. 185, 380.
FLUORURE D'ILMÉNIMUM. 258.
 — DE NIOBIUM, 257.
 — DE SILICIUM (sous-), 242; — hexafluorure, 244.
FULMINATE DE MERCURE. Précautions à prendre, 369.

G

GALLATE D'ÉTHYLE. 139.
 — D'AMYLE, 140.
GALLÉINE et GALLINE. 184, 380.
GARANICE. Extrait, 386.
GAZ. Absorption par le charbon, 73; — spectre des gaz simples, 228.
 — D'ÉCLAIRAGE, 389.
GÉRANIÈNE, GÉRANIOL. 164.
GLACE. Récipient économique, 367.
GLUCINUM. Tartrates et platinocyanures, 234.
GLUCOSE. Transformation en alcools, 7, 38.
GLYCÉRATE D'ÉTHYLE. 297.
GLYCÉRINE. Recherches de M. L. Henry, 295; — dérivés mixtes, 295; — nitroglycérine, 369; — purification, 390.
GLYCOL BUTYLÉNIQUE. 304.
 — TOLLYLÉNIQUE, 193.
GLYCOLATE DIÉTHYLIQUE. 297.
GYPSE. Propriété hydraulique, 364.

H

HÉMATÉINE. 167.
HÉMATOXYLINE et dérivés. 166.
HESPÉRIDÈNE. Oxydation, 308.
HOUBLON. Extrait, 368; — conservation, 368.
HOUILLE. Chaleur de combustion, 1, 21.
HUILE de pépins de raisins, 307.
HYDRACRIDINE. 163.
HYDRATE FERRIQUE. 247.
HYDROCARBURES. Nouvelle classe d'hydrocarbures (Zincke), 141. — Action des vapeurs d'eau régale, 149. — Pyrène, 157. — Chrysène, 158. — Nouveau mode de formation, 314.

HYDROCOTARNINE. 346.
HYDROGÈNE. Dosage de H typique, 263.
 — SULFURE. Dosage, 91. — Préparation, 234. — Décomposition par la chaleur, 235.
HYDROQUINONE. Action de l'anhydride phthalique, 380.
HYDRURES D'AMYLE (quintades) isomériques, 300.
 — DE PYRÈNE, 158.

I

ILMÉNIMUM. Recherches de M. Hermann, 256.
IMPERMÉABILITÉ des étoffes. 391.
IMPRESSION. Voy. TEINTURE.
INCINÉRATION. 262.
INDIGO. Impression et teinture, 182.
INDIUM. Chaleur de combustion, 61. — Recherches de M. J. Bayer. Préparation, séparation à l'état de sulfite, 88.
IODE. Dosage, 88. — Couleur, 228. — Spectre, 229.
IODHYDRINES mixtes. 295.
IODOCHROMATE DE POTASSIUM. 248.
IODOFORME. Action du brome, 283.
IODOMERCURATE CUIVREUX. 74.
IODONITROBENZINE. 124.
IODURES. Sur quelques périodes inorganiques (de potassium, de cuivre, de mercure), 73. — Périodes organiques, 169.
IODURE D'ACÉTYLE. Action des métaux, 286.
 — DE BUTYLE, 115. — Action du zinc-méthyle, 300.
 — D'ÉTHYLENE. Action de l'acétylénure de cuivre, 278.
 — DE MÉTHYLENE. Préparation, 285. — Action du zinc-méthyle, 300.

L

LAINE. Lavage, 190. — Blanchiment, 192.
LAITON. Analyse, 93.
LANTHANE. Séparation, 81.
LAUDAMINE, LAUDANOSINE. 246.
LEUCAURINE. 378.
LEUCINE des matières protéiques, végétales, 171.
LEUCOLINE dans la naphthaline brute, 384.
LEVURE. Analyse des cendres, 262. — Son élimination des tonneaux, 371. — Fabrication et conservation, 385.

RM

MAGNÉSIE. Influence de la calcination sur ses propriétés thermo-chimiques, 225, 227. — Séparation, 259.
MAGNESIUM. Chaleur de combustion, 61.
MANGANATE DE POTASSIUM (per-). Emploi en photographie, 360.
MELOLONTHINE, 353.
MERCURALLYLE. Réaction, 293.
MERCURE. Alliage avec le plomb, 78.
MÉTAL pour coussinet, 190.
MÉTALDÉHYDE dans l'alcool brut, 273. — Formation et propriétés, 275.
MÉTAUX. Réduction des métaux par les sulfures, 177. — Enduit au caoutchouc, 191. — Séparation de leurs silicates, 192. — Dosage électro-chimique, 262. — Dépôt d'une couche noire durable, 357. — Vernis, 391.
MÉTHYLÉTHYLCARBINOL. Amylène qui en dérive, 301.
— PSEUDO-PROPYLCARBINOL (di-), 303. Voy. TRIMÉTHYLCARBINOL.
MÉTHYLPHOSPHINES, 102; — (mono-), 103; — (bi-), 104.
MORDANTS. Voy. TEINTURE.

N

NAPHTALINE. Dérivés, 150, 155, 337, 338; — brute, 384.
NAPHTAZARINE, 155.
NAPHTOATE DE BARYTE. Distillation, 337.
NAPHTOL. Action de l'anhydride phthalique, 379; — de l'acide oxalique, 379; — de l'acide pyromellique, 379.
NARCOTINE, 345.
NÉVRINE PHOSPHORÉE, 272.
NICKEL. Poids atomique, 253.
NICKELOCYANURE DE STRYCHNINE, 254.
NIOBIUM. Recherches de M. Hermann, 256.
NITRACÉTANILIDE (di-), 128.
NITRACRIDINES, 162.
NITRAMIDONAPHTALINE, 150.
NITRANILINE (di-), 128.
NITRÉS (corps). Constitution, 125. — Phénomènes qui accompagnent leur formation (Berthelot), 223.
NITRIFICATION de l'ammoniaque, 385.
NITRINE (di-) du propylène, 294.
NITROBENZINE (di-), 129. — Acide sulfo-conjugué, 310.
NITROCHLORURE DE CARBONE (di-), 281.
NITROCHRYSÈNE, 159.
NITROCITRACONANILE (di-), 129.
NITROGLYCÉRINE, 369.
NITRONAPHTALINES, 150.
NITROPYRÈNE, 157.

NITRORÉSORCINE, 188. — Trinitrorésorcine ou acide oxypicrique, 318.
NITROTHYMOL (di-), 325.
NOIR D'ANILINE, 382.

OLIBÈNE, 351.
OMBELLIFÈRONE. Dérivés acétiques, 146.
OPIUM (alcaloïdes) (Hesse), 344.
OR. Alliage avec Pb, 79. — Absorption du soufre, 177.
ORCINE. Dérivés amidés, 138.
OUTREMER. Constitution, 178.
OXALATE DE CÉRIUM, 86.
— D'ÉTHYLE. Action sur l'urée, 3. — Action de l'amalgame de sodium, 293.
OXYBROMOCHLORURE DE PHOSPHORE, 233.
OXYCHLORURE D'ANTIMOINE, 80.
— DE BORE, 244.
— DE CARBONE. Action sur les amides, 100.
— DE CHROME, 79, 255. — Action de AzH^3 , 249.
— DE PHOSPHORE. PO^2Cl et $P^2O^3Cl^4$, 231. — Cristallisation de $POCl^3$, 233.
— DE SILICIUM, 243.
— DE TITANE, 244.
— DE ZIRCONIUM, 244.
OXYDATION par Cr^2O^3 , 386.
OXYDES. Leurs densités, 62.
OXYDE D'AZOTE (per-) Phénomènes calorifiques qui accompagnent sa transformation en acide azotique, 218. — Préparation, réactions, 230.
— DE CADMIUM. Propriétés thermo-chimiques, 227.
— DE CÉRIUM. Composition, 86.
— DE CHROME comme oxydant, 386.
— DE FER des battitures, 25. — Hydrate, 247. — Voy. COLCOTHAR.
— D'ILMÉNIOUM, 257.
— DE NIOBIUM, 256.
— DE PHÉNYLÈNE. Voy. ETHERS.
— DE TRIÉTHYLPHOSPHINE, 43.
OXYTHYMOQUINONE (mono- et bi-), 152.

P

PALLADIUM. Alliage avec plomb, 78.
PAPAVÉRINE, 345; — (nitro-), 346.
PAPIER. Teinture, 384.
PARAFFINE à point de fusion élevé, 309.
PARALDÉHYDE dans l'alcool brut, 273. — Formation et caractères, 275.
PÉTROLE. Inflammabilité, 369.
PHÉNATE D'ÉTHYLE bromé, 7.
PHÉNOLS. Matières colorantes dérivées des phénols (Ad. Bayer), 184, 377.

PHÉNOL. Faits relatifs au phénol (*Girard et de Laire*), 8, 55. — Dérivés chloronitrés, 317. — Essai, 368. — Matières colorantes nouvelles, 377. — Action de l'anhydride phthalique, 378; — de l'acide oxalique (ac. rosolique), 378. —
PHÉNYLACÉTAMINE. Oxydation, 297.
PHÉNYLÉNEDIAMINE (nouvelle), 314.
PHLOROGLUCINE. Action de l'anhydride phthalique, 381.
PHOSPHATE. Combin. avec SO_2 , 235. — Fabrication, 388, 390. — Engrais, 391. — **DE BARYUM.** Emploi, 369.
PHOSPHINES. Oxyde de triéthylphosphine, 43. — Ph. primaires et secondaires, 102. — Action de l'acide chloracétique sur la triméthylphosphine (bétaine phosphorée), 273.
PHOSPHORE. Etats allotropiques (*Le-moine*), 6, 8. — Action sur l'essence de térébenthine, 169. — Spectre, 197, 229. — Pouvoir absorbant du phosphore rouge, 235.
PHOTOGRAPHIE. Emploi du cyanure rouge, 359; — du permanganate de potasse, 360.
PHTALÉINES du phénol, 378; — du naphтол, 379; — de la résorcine, 380; — de l'hydroquinone, 380; — pyrogallique, 380.
PHTALINE, 378.
PIERRE LITHOGRAPHIQUE artificielle, 391.
PIPERINE. Dérivés (*Brühl*), 305.
PIPÉRONAL. Action de HCl , 332.
PLATINE. Bases ammoniacales et leurs sels. Platossamine, 203. — Platossémidiamine, 207. — Platossmonodiamine, 212.
PLATINOCYANURE DE THALLIUM, 87. — **DE GLUCINIUM**, 254.
PLOMB. Alliages, 78.
PLUMES. Teinture en rouge, 374.
POUVOIR ROTATOIRE. Influence de la chaleur, 69.
PROPYLÉNIQUE (combin.). Recherches de *M. Henry*, 294.
PROTÉIQUES (mat.). *Voy.* ALBUMINOÏDES.
PROTOPINE, 346.
PYRENE et dérivés, 157.
PYROCATÉCHINE. Action de l'anhydride phthalique, 380.
PYRITES. Traitement pour la préparation du chlore et du sulfate de soude, 392.
PYROMELLITÉINE, 379.

Q, R

QUININE. Action des hydracides, 348. —
QUINONES du THYMOL, 150; — DU CHRYSENE, 159.

QUINQUINA. Essai des écorces, 373.
QUINTANES. C_5H_{12} isomériques, 300.
RÉSINE FOSSILE, 351.
RÉSOSCINE. Dérivés azoïques. Diazorésorufine, diazorésorcine, etc., 186; — tétrazorésorcine, 187; — nitrozorésorcine, 188. — Identité de la résorcine trinitrée avec l'acide oxypicrique, 318; — dérivés, amidés, 318. — Action de l'anhydride phthalique, 380.
RUFICOCCINE, 376.

S

SAFFRANINE, 383.
SARCINE. Formation par la carnine, 175.
SÉLENIUM. Spectre, 196, 229.
SELS. Déterm. de l'eau de cristallisation, 120.
SÈNE, 58.
SILICATE. Dosage des alcalis, 92. — **D'ÉTHYLE.** Produits de réduction et dérivés, 276. — Action du zinc-éthyle, 276.
SILICIUM. Spectre, 198, 229. — Volatilisation apparente, 240.
SILICIUM-ÉTHYLE. Ses degrés d'oxydation, 277.
SILICODIÉTHYLACÉTONE, 277.
SILICOHEPTYLIQUES (composés), 277.
SOUDE. Fabrication, 92, 382, 392. — Dosage en présence du carbonate, 261.
SOUFRE. Spectre, 195, 229. — Dosage, 259. — Recherche dans le gaz, 260. — Action sur les sels organiques, 315. — Extraction des marcs de soude, 390.
SPECTRE. Essai des matières colorantes par le spectroscope, 96, 97. — Spectroscope enregistreur, 98. — Recherches de *M. Salet*, 195. — Spectre des gaz simples, 228; — du carbone, bore, silicium, titane, 229; — des métalloïdes, 229.
STRYCHNINE. Cyanhydrate, 344. — Base dérivée, 344.
SUCRE. Action de l'amalgame de sodium, 7, 38. — Matière sucrée du suc de sapotillier, 7, 36; — du caoutchouc de Bornéo, 308.
SUCRE. Combin. avec la chaux, 1, 26. — Procédé Seyfert pour l'épuration des sirops, 371. — Dosage de CO_2 dans les gaz de saturation, 372. — Raffinage, 389, 392.
SULFATE DE BISMUTH, 252. — **CÉROSO-CÉRIQUE**, 86; — électrolyse, 87.
SULFATE DOUBLES. Eau de cristallisation, 240.
SULFATES DE FER. Fabrication, 365. — **DE SOUDE** par les pyrites, 392.

SULFHYDRATE DE CRISTYLE α et β , 131.
 — DE PHÉNYLE, 128.
 SULFITE D'INDIUM, 88.
 SULFOBROMURE DE CARBONE, 283.
 — DE PHOSPHORE, 233.
 SULFOCHLORURE DE PHOSPHORE, 231.
 SULFOFORME, 271.
 SULFOVALÉRALDÉHYDE, 118.
 SULFURES. Réduction de métaux par les sulfures, 177. — Polysulfures alcalins, 238.
 — DE BARYUM. Fabrication, 357.
 — DE BROMOPHÉNYLE, 128.
 — DE CARBONE. Solubilité dans l'alcool, 98. — Action du brome, 282.
 — D'ÉTHYLE. Action du soufre, 280; — du mercure, 281.
 — D'HYDROGÈNE (per-) dérivé de K_2S , 238.
 SYNTHÈSE par acide formique, 303.

T

TANNIN. Dosage dans l'écorce de chêne, 180. — Dérivés et constitution (*H. Schiff*), 198. — Emploi dans le traitement du vin, 368.
 TARTRATES DE GLUCINIUM, 255.
 TEINTURE ET IMPRESSION. Teinture en indigo, 182. — Mordant alumineux, 183.
 — Teinture en bleu opale, 183. — Teinture du bois, 373; — des plumes, 374; — du papier et du cuir, 384. — Couleurs d'aniline sur coton, 384. — Impression de l'alizarine artificielle, 381.
 TELLURE. Spectre, 196, 229.
 TÈRÈBÈNE (tétra-), 6.
 THALLIUM. Platinocyanure, 87.
 THERMOCHEMIE. Chaleur de combustion des houilles, 1, 21; — du magnésium, du zinc, de l'indium, 61; — de neutralisation (*Thomsen*), 63. — Inexactitudes du calorimètre à mercure, 67. — Influence de la chaleur sur le pouvoir rotatoire, 69. — Phénomènes calorifiques relatifs aux acides azotique et

hypoazotique, 218. — Recherches sur la série du cyanogène, 220. — Formation des composés nitriques, 223. — Éther nitrique, nitroglycérine, nitro-mannite, 224; — poudre-coton, 225; — nitrobenzine, etc., 225. — Influence de la calcination sur les propriétés thermo-chimiques des oxydes, 225, 227. — Influence de la cristallisation, 227.
 THYMOL. Dérivés quinoniques, 150. — Autres dérivés, 325. — Oxydation, 325.
 THYMOMÉTHOL trinitré, 337.
 THYMOQUINONE et dérivés, 151.
 TITANE. Spectre, 229.
 TOLANE par soufre et benzoate de baryte, 315.
 TOLLYLÈNE. Dérivés, 193.
 TOLUÈNE. Formation, 315.
 — BROMÉ. Acides sulfoconjugués, 129, 130; — sulfhydrates qui en dérivent, 131. — Action du sodium sur les deux bromotoluènes, 131. — Toluènes bi-bromés isomériques, 132.
 TOLUIDINES BROMÉES isomériques, 133.
 TRIMÉTHYL-CARBINOL. Propriétés, 302.
 TRIÉTHYL-CARBINOL, 303.
 TUNGSTATE DE SOUDE. Préparation et densité de ses solutions, 358.

U-Z

URÉE. Action de l'éther oxalique, 3. — Préparation par l'albumine, 4, 32. — Action des aldéhydes, 265.
 VALÉRALDÉHYDE. Voy. ALDÉHYDES.
 VERNIS pour métaux, 391.
 VIN. Emploi du tannin, 368. — Élimination de la levûre, 371.
 VINAIGRE de bois, 391.
 VIOLET D'ANILINE, 389.
 VISCOSITÉ, 8.
 VOLATILISATION des corps solides, 214.
 YTTRIA. Séparation, 85.
 ZINC. Chal. de combustion, 61. — Alliage avec Co, 79. — Dosage, 261.
 ZIRCONIUM. Spectre, 229.

FIN DE LA TABLE ANALYTIQUE DES MATIÈRES.

